

Polyphosphazene als Membranmaterialien für PEM-Brennstoffzellen: Synthesen und Charakterisierung

Polyphosphazenes as materials for PEM-FCs: Synthesis and Characterisation

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Christiane Bucher aus Frankfurt am Main
Tag der Einreichung: 31.01.2019, Tag der Prüfung: 29.04.2019
Darmstadt 2018

1. Gutachten: Prof. Dr. Matthias Rehahn
2. Gutachten: PD Dr. Stefan Immel



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie
Ernst-Berl-Institut für Technische und
Makromolekulare Chemie

Polyphosphazene als Membranmaterialien für PEM-Brennstoffzellen: Synthesen und Charakterisierung

Polyphosphazenes as materials for PEM-FCs: Synthesis and Characterisation

Genehmigte Dissertation von Christiane Bucher aus Frankfurt am Main
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt
Jahr der Veröffentlichung auf TUprints: 2019

1. Gutachten: Prof. Dr. Matthias Rehahn
2. Gutachten: PD Dr. Stefan Immel

Tag der Einreichung: 31.01.2019

Tag der Prüfung: 29.04.2019

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-66484
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/6648>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International
<http://creativecommons.org/licenses/>

»Doch sagen Sie mir, lieber Cyrus, läuft diese ganze industrielle und kommerzielle Bewegung, deren zunehmendes Wachstum Sie für gesichert halten, nicht früher oder später Gefahr, vollständig aufgehalten zu werden?«

»Aufgehalten? Und wodurch?«

»Durch den Mangel an Kohle, die man mit Recht das köstlichste Mineral nennen könnte.«

»Oh, gewiß, das köstlichste«, antwortete der Ingenieur, »auch scheint es die Natur durch Erschaffung des Diamanten, der ja nur aus kristallisierter Kohle besteht, noch besonders haben bestätigen zu wollen.«

»Sie wollen damit doch nicht sagen, Mr. Cyrus«, meldete sich Pencroff, »daß man unter den Dampfkesseln an Stelle der Steinkohle einst Diamanten verbrennen werde?«

»Nein, mein Freund«, erwiderte Cyrus Smith. »Doch bleib ich bei meiner Ansicht«, fuhr Gedeon Spilett fort. »Sie widersprechen gewiß nicht, daß die Kohle eines Tages aufgebraucht sein wird?« »Heutzutage sind die Vorräte noch sehr beträchtlich, und 100.000 Arbeiter, die jährlich 100 Millionen Zentner davon ausbringen, vermögen sie noch nicht zu erschöpfen!« »Bei dem wachsenden Steinkohlenverbrauch«, antwortete Gedeon Spilett, »ist aber leicht vorauszusehen, daß diese 100.000 Arbeiter wie auch die jetzige Ausbeute sich bald verdoppeln werden.«

»Ohne Zweifel; sollten jedoch die Steinkohlenlager Europas, die übrigens durch verbesserte Maschinen auch noch in größerer Tiefe einzusetzen sind, zu Ende gehen, dann liefern die von Amerika und Australien noch lange Zeit den Bedarf der Industrie.«

»Wie lange etwa?« fragte der Reporter.

»Mindestens 250 bis 300 Jahre.«

»Das ist zwar für uns beruhigend«, meinte Pencroff, »aber nicht gerade für unsere späteren Nachkommen.«

»Bis dahin findet sich Ersatz«, sagte Harbert. »Das muß man hoffen«, fiel Gedeon Spilett ein, »denn ohne Kohlen gäbe es keine Maschinen mehr, ohne die keine Eisenbahnen, keine Dampfschiffe, keine Werkstätten, überhaupt nichts mehr, was der moderne Kulturfortschritt verlangt.«

»Doch was könnte man wohl finden?« fragte Pencroff, »haben Sie darüber eine Ansicht, Mr. Cyrus?«

»Eine oberflächliche, ja, mein Freund.«

»Nun, was wird an Stelle der Kohle als Treibstoff dienen?«

»Das Wasser«, antwortete Cyrus Smith.

»Das Wasser!« rief Pencroff erstaunt; »das Wasser, um Dampfschiffe und Lokomotiven anzutreiben, Wasser, um damit Wasser zu erhitzen?«

»Ja, allerdings das in seine Elementarbestandteile zerlegte Wasser«, belehrte ihn Cyrus Smith, »zerlegt durch Elektrizität, die bis dahin zur mächtigen und leicht verwendbaren Kraft erwachsen sein wird, denn alle großen Erfindungen scheinen infolge eines unerklärlichen Gesetzes sich zur selben Zeit zu ergänzen. Ich bin davon überzeugt, meine Freunde, daß das Wasser dereinst als Brennstoff Verwendung findet, daß Wasserstoff und Sauerstoff, seine Bestandteile, zur unerschöpflichen und bezüglich ihrer Intensität ganz ungeahnten Quelle der Wärme und des Lichts werden. Der Tag wird nicht ausbleiben, wo die Kohlenkammern der Steamer und die Tender der Lokomotiven statt der Kohle diese beiden Gase vielleicht in komprimiertem Zustand mitführen werden, die unter den Kesseln eine enorme Heizkraft entwickeln. Keine Furcht also! Solange diese Erde bewohnt ist, wird sie den Bewohnern das Nötige liefern, und nie wird es ihnen an Licht und Wärme fehlen, so wenig wie an den Erzeugnissen des Pflanzen-, Stein-, und Tierreichs. Ich glaube also, daß man, wenn unsere jetzigen Kohlenschächte einmal erschöpft sein werden, mit Wasser heizen wird. Das Wasser ist die Kohle der Zukunft.«

JULES VERNE, „Die geheimnisvolle Insel“, 1875



Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung	7
1.	Zum Hintergrund der Arbeit	9
1.1.	Gesellschaftliche Hintergründe	9
1.2.	Brennstoffzellen	10
1.2.1.	Brennstoffzellen: Typen und Merkmale	11
1.3.	Grundidee dieser Arbeit	12
II.	Ziele, Anforderungen und Synthesepplan dieser Arbeit	15
2.	Anforderungen und Synthesepplanung	17
III.	Synthese strukturdefinierter Polyphosphazene mit definiertem Polymerisationsgrad	19
3.	Polymerisierbare Bausteine	23
3.1.	Cyclische Oligomere	25
3.1.1.	Hexachlorocyclotriphosphazen	26
3.1.2.	Octachlorocyclotetraphosphazen und Octafluorocyclotetraphosphazen	29
3.2.	Monomere Edukte: Phosphoranimine	31
3.2.1.	Trichloro- <i>N</i> -trimethylsilyl-phosphoranimin	31
3.2.2.	Exkurs: Polymerisierbare Phosphoranimine mit anderen Seitengruppen	33
3.2.3.	Ein nicht-polymerisationsfähiges Phosphoranimin: Triphenyl- <i>N</i> -trimethylsilyl-phosphoranimin	39
4.	Polymerisation	41
4.1.	Thermische ringöffnende Polymerisation von $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$	41
4.1.1.	Mechanismus der thermischen Trimer-Polymerisation	44
4.2.	Kontrollierte kationische Polymerisation von $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$	46
4.2.1.	Mechanismus der kationischen Polymerisation	46
4.2.2.	Studie: Polymerisation mit einem anderen Initiator?	52
4.2.3.	Studie: beidseitiges Wachstum und Absättigung des eingebauten Initiators?	52
IV.	Dotierung mit Phosphonsäuregruppen entlang der Kette(nhülle) zur Gewährleistung der Protonenleitfähigkeit	55
5.	Phosphonsäuren: einstufige Anbindung	59
5.1.	Anbindung von 2-Hydroxyethyl-dimethyl-phosphonsäureester	59
5.2.	Anbindung von 2-Aminoethyl-diethyl-phosphonsäureester	63
5.3.	Zusammenfassung	64
6.	Modellreaktionen	65
6.1.	Modellreaktionen am Trimer	65
6.1.1.	Hexa(2,2,2-trifluorethoxy)cyclotriphosphazen	66
6.1.2.	Hexa(2-methoxyethoxy)cyclotriphosphazen	66
6.1.3.	Tri(ethylhexyl)-tri(trifluorethoxy)cyclotriphosphazen	71
6.2.	Modellreaktionen am Polymer	72
6.2.1.	Poly(bis-(trifluorethoxy)phosphazen)	73
6.2.2.	Poly(bis-(methoxyethoxy)phosphazen)	75
6.2.3.	Poly(bis-(methoxyethoxyethoxy)phosphazen)	75

6.2.4.	Poly(bis-(phenethoxy)phosphazen)	77
6.2.5.	Poly(bis-(ⁿ propylamino)phosphazen)	77
6.2.6.	Poly(bis-(di- ⁿ propylamino)phosphazen)	79
6.2.7.	Poly(bis-(ethylhexyl)phosphazen)	79
6.2.8.	Ausblick	84

V. Stabile Polymere bei hoher Temperatur und Säurebelastung 87

7. Studien zu Stabilität und Abbaubedingungen 89

7.1.	Mögliche Kriterien für die Stabilität von Polyphosphazenen	89
7.1.1.	Stabilität der Dichlorophosphazene	89
7.1.2.	Einfluss der Substituenten auf die Stabilität der Polyphosphazene	91
7.1.3.	Thermische Stabilität der Polyphosphazene	94
7.1.4.	Einfluss des Polyphosphazen-Rückgrates auf die Stabilität der Polymere	94
7.2.	Untersuchungen zur Stabilität verschiedener Polyphosphazene	97
7.2.1.	Stabilität von Poly-(bis(2-methoxy-ethoxy)phosphazen)	99
7.2.2.	Stabilität von Poly-(bis(2-methoxy-(2'-ethoxy)ethoxy)phosphazen)	105
7.2.3.	Stabilität von Poly-(bis(2,2,2-trifluorethoxy)phosphazen)	114
7.2.4.	Stabilität von Poly-(bis(phenethoxy)phosphazen)	119
7.2.5.	Stabilität von Poly(bis-(ⁿ propylamino)phosphazen)	119
7.2.6.	Stabilität von Poly(bis-(di- ⁿ propylamino)phosphazen)	119
7.2.7.	Stabilität von Poly(bis-(ethylhexyl)phosphazen)	119
7.3.	Stabilität der substituierten Polyphosphazene, Zusammenfassung	119

8. Phosphonsäuren: zweistufige Anbindung 121

8.1.	Erste Stufe: Anbindung von 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorhexan-1,6-diol	122
8.2.	Zweite Stufe: Einführung des Phosphonates	124
8.2.1.	Modellstudie	124
8.2.2.	Polymeranalogue Anbindung von Diethyl-3-bromo-phosphonat	124
8.3.	Esterspaltung	126
8.4.	Nochmalige Syntheseoptimierung: „Verdünnung“ der Diolsubstitution mit 2,2,2-Trifluorethanol	128
8.4.1.	Untersuchung des thermischen Verhaltens mittels DSC	131
8.5.	Zusammenfassung	132

VI. Strukturelle Bedingungen für stabile und belastbare Membranen 133

9. Filmbildende Polymere 135

9.1.	Grundlegendes, Voraussetzungen	135
9.1.1.	Einfluss von Vernetzungen und Störstellen auf T_g und Kristallinität	135
9.1.2.	Piezoelektrische Polymerfilme aus Poly(bis(2,2,2-trifluorethoxy)phosphazen)	135
9.2.	Vernetzte Polyphosphazene	136
9.2.1.	Vernetzung mit 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorhexan-1,6-diol	136
9.2.2.	Vernetzung mit Wasser	138
9.3.	Gezielte Einführung von Störstellen	141
9.3.1.	Teilsubstitution mit 2,2,3,3-Tetrafluoro-propanol	141
9.4.	Filme aus thermisch polymerisierten Polyphosphazenen	142
9.5.	Zusammenfassung	143

10. Formstabilität durch Copolymerisation 145

10.1.	Option 1: PS-PPh ₂ =N-TFEP, Verbindung der Blöcke über eine Phosphoranamingruppe am Polystyrol-Kettenende	145
10.2.	Option 2: PS-N=PPh ₂ -TFEP, Verbindung der Blöcke über eine invers angebundene Phosphoranamingruppe am Polystyrol-Kettenende	148
10.3.	Option 3: PS-PPh ₂ Cl, Phosphin-terminiertes Polystyrol, Aktivierung durch Hexachlorethan	149
10.4.	Option 4: Anbindung funktionalisierter Phosphoranimine an Polystyrol	149

VII. Bestimmung der Molekulargewichte, des Polyelektrolyt- und des Säure-Base-Verhaltens 151

11. Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC und Viskosimetrie	153
11.1. Gel-Permeations-Chromatographie GPC	154
11.1.1. Experimente	156
11.1.2. Zusammenfassung	161
11.2. Kapillarviskosimetrie	162
11.2.1. Theoretische Grundlagen	162
11.2.2. Das Messverfahren	163
11.2.3. Viskosimetrische Messungen von Polyphosphazenen in der Literatur	166
11.2.4. Polyphosphazene als Polyelektrolyte?	166
11.2.5. Viskosimetrische Messungen von MEEP 50	169
11.2.6. Viskosimetrische Messungen von MEP 49	170
11.2.7. Viskosimetrische Messungen von TFEP 48	173
11.2.8. Zusammenfassung	174
12. Polyphosphazene als Komplexbildner?	175
12.1. Atomabsorptionsspektrometrie AAS	176
12.2. Quantitative Li-NMR-Spektroskopie	178
12.3. Zusammenfassung der Ergebnisse aus AAS und ⁷ Li-NMR	179
12.4. Einfluss von gelöstem Salz im Polymer in Substanz	179
13. Protonenaffinität von Phosphazenen	183
13.1. pH-Titrationen an Oligoethoxysubstituierten Trimeren und Polymeren	184
13.1.1. pH-Werte wässriger Lösungen von MEEP 50, MEP 49 und ME-Trimer 45	184
13.1.2. pH-Titrationen von MEEP 50, MEP 49, ME-Trimer 45 und der P4-Base an der Luft	185
13.1.3. pH-Titrationen von MEEP 50, MEP 49, ME-Trimer 45 und der P4-Base unter Argon	189
13.2. Zusammenfassung	191

VIII. Zusammenfassung und Ausblick 193

14. Ergebnisse dieser Arbeit	195
-------------------------------------	------------

IX. Experimentalteil 201

15. Allgemeine Grundlagen	203
15.1. Materialien	203
15.2. Analytische Methoden	203
15.2.1. Kernresonanzspektroskopie	203
15.2.2. Gelpermeationschromatographie	204
15.2.3. Potentiometrische Titrationen	204
15.2.4. Kapillarviskosimetrie	204
15.2.5. Massenspektrometrie	205
15.2.6. Atom-Absorptions-Spektrometrie	205
15.2.7. Differentialkalorimetrie	205
16. Beschreibung der Synthesen	207
16.1. Cyclische Oligomere	207
16.1.1. Hexachlorocyclotriphosphazen 1 und Octachlorocyclotetraphosphazen 8	207
16.1.2. Octafluorocyclotetraphosphazen 12	207
16.1.3. Hexa(trifluorethoxy)cyclotriphosphazen 44	208
16.1.4. Hexa(methoxyethoxy)cyclotriphosphazen 45	208
16.1.5. Tri(ethylhexyl)-tri(trifluorethoxy)cyclotriphosphazen 46	208
16.2. Polymerisierbare Monomere	210
16.2.1. Trichloro- <i>N</i> -trimethylsilyl-phosphoranimin 2	210
16.2.2. Chloro-bis-trifluorethoxy- <i>N</i> -trimethylsilyl-phosphoranimin 19	211
16.2.3. Bromo-bis-trifluorethoxy- <i>N</i> -trimethylsilyl-phosphoranimin 20	211

16.2.4.	Bromo-dimethyl- <i>N</i> -trimethylsilyl-phosphoranimin 22	212
16.2.5.	Bromo-bis-ethylhexyl- <i>N</i> -trimethylsilyl-phosphoranimin 27	212
16.2.6.	Chloro-bis-(ethylhexyl)- <i>N</i> -trimethylsilyl-phosphoranimin 31	214
16.2.7.	Chloro-bis- <i>t</i> -butyl- <i>N</i> -trimethylsilyl-phosphoranimin 23	214
16.2.8.	Exkurs: Synthese der verwendeten Grignardreagenzien	216
16.3.	Nicht-polymerisierbare Monomere	216
16.3.1.	Triphenyl- <i>N</i> -trimethylsilyl-phosphoranimin 33	216
16.4.	Thermische Polymerisation des cyclischen Trimers 1 zu Poly(dichlorophosphazen) 3	217
16.5.	PCl ₅ -initiierte Polymerisation von Cl ₃ P=N–SiMe ₃ 2 zu PDCP 3	218
16.5.1.	Klassische beidseitig wachsende Polymerisation	218
16.5.2.	Endfunktionalisierungen am Poly(dichlorophosphazen) mit Ph ₃ P=N–SiMe ₃ 33	219
16.6.	Polymeranaloge Umsetzungen mit verschiedenen Alkoholen	221
16.6.1.	Poly(bistrifluoroethoxyphosphazen) TFEP 48	221
16.6.2.	Poly(bisphenethoxyphosphazen) PhEOP 52	222
16.6.3.	Poly(bismethoxyethoxyphosphazen) MEP 49	223
16.6.4.	Poly(bismethoxyethoxyethoxyphosphazen) MEEP 50	224
16.7.	Polymeranaloge Vernetzungsreaktionen und Störfunktionalisierungen	225
16.7.1.	Vernetzung mit Wasser	225
16.7.2.	Vernetzung mit Butan-1,4-Diol	225
16.7.3.	Vernetzung mit 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluoro-1,6-hexandiol	225
16.7.4.	Vernetzung mit 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluoro-1,6-hexandiol und Störung mit 2,2,3,3-Tetrafluoro-propanol	225
16.8.	Polymeranaloge Umsetzungen mit verschiedenen Aminen	226
16.8.1.	Poly(bis-(ⁿ propylamino)phosphazen)	226
16.8.2.	Poly(bis-(di- ⁿ propylamino)phosphazen)	227
16.9.	Polymeranaloge Umsetzungen mit Grignardreagenzien	228
16.9.1.	Poly(bis(ethylhexyl)phosphazen)	228
16.10.	Polymeranaloge Einführung von Phosphonsäuresubstituenten – einstufig	229
16.10.1.	Anbindung von 2-Hydroxyethyl-dimethyl-phosphonsäureester	229
16.10.2.	Anbindung von 2-Aminoethyl-diethyl-phosphonsäureester	229
16.11.	Polymeranaloge Einführung von Phosphonsäuresubstituenten – zweistufig	230
16.11.1.	1. Stufe: Anbindung von 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorohexan-1,6-diol	230
16.11.2.	2. Stufe: Anbindung von ⁿ Propylphosphonsäurediethylester	231
16.11.3.	3. Stufe: Esterspaltung	232
16.11.4.	Modifizierte Synthese: Ausgedünnte Substitution von 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorohexan-1,6-diol mit Trifluorethanol	233
16.12.	Copolymerisationsen	234
16.12.1.	Copolymerisation über ein Phosphoranimin-terminiertes Polystyrol	234
16.12.2.	Copolymerisation über ein Phosphoranimin-terminiertes Polystyrol, Modellreaktion	235
16.12.3.	Copolymerisation über ein Phosphin-terminiertes Polystyrol, Kettenstart über dieses mit C ₂ Cl ₆ -aktivierte Makromonomer	235

Literaturverzeichnis	235
-----------------------------	------------

Abkürzungsverzeichnis	246
------------------------------	------------

Danksagung	248
-------------------	------------



Teil I.

Einleitung



1 Zum Hintergrund der Arbeit

1.1 Gesellschaftliche Hintergründe

In der bundesweiten Übersicht der Schlagzeilen finden sich im September 2018 zum Stichwort *Brennstoffzelle* sehr positive und aussichtsreiche Meldungen. Da geht es um die gelungene Forschung an neuen, kostengünstigeren und leistungsstarken Systemen: *Brennstoffzelle: VW forscht zusammen mit US-Elite-Uni*¹ und *Die nächste Brennstoffzelle: weniger Platin und mehr Lebensdauer*.² Es geht um den Einsatz im Schwerlastverkehr, gerade erst auf der Nutzfahrzeuge IAA vorgestellt: *Hyundai: 1000 Brennstoffzellen-Lkw für die Schweiz*,³ im Schienenverkehr *Statt Diesel: Züge fahren bald mit Akku und Brennstoffzellen*⁴ und *Der Erste ohne Emissionen: Brennstoffzellen-Zug startet*,⁵ in der Schifffahrt *Hochseefähige Wasserstoff-Fähre mit Brennstoffzelle*⁶ *Wie Brennstoffzellen Schiffe sauberer machen*⁷ oder sogar im Motorsport *Mission H24: Neuer GreenGT-Prototyp mit Brennstoffzelle fährt in Spa*⁸ und für Lastenräder *Tank in Sekunden wieder voll: Jetzt gibt es auch eine Brennstoffzelle für Lastenräder*.⁹ Auch in Bezug auf die Speicherung von Wasserstoff wird Neues berichtet: *Recyclingfähige, formflexible Wasserstofftanks für Brennstoffzellen*.¹⁰

Doch nicht nur für mobile Anwendungen tut sich etwas, auch für den stationären Einsatz zuhause: *Sunfire geht mit kleiner Brennstoffzelle an den Markt*,¹¹ *Neue Siedlung setzt komplett auf Brennstoffzellen*,¹² *Brennstoffzelle und voll vernetztes Smart-Home*¹³ oder *Der Brennstoffzellen-Pionier aus dem Münsterland*.¹⁴ Ebenso zeigen sich Industrie und Forschung zuversichtlich: *Ballard Power Systems: Gewinne mit Brennstoffzellen*,¹⁵ *Brennstoffzelle: Chemnitz haben das erste Produkt fertig*¹⁶ oder *Freudenberg investiert in Brennstoffzellen-Technologie*.¹⁷

Damit zeichnet sich in der allgemeinen Stimmung ein Wandel ab, denn Anfang 2018 klangen diese Titel noch anders: *Das Wasserstoffauto hat verloren*,¹⁸ *Weltweit nur 6.475 verkaufte Brennstoffzellen-Pkw*,¹⁹ *Die Brennstoffzelle ist ein Milliardengrab für Autohersteller*,²⁰ *Auch Renault & Nissan beenden Brennstoffzellen-Projekt*²¹ oder *Eine relativ lebendige Untote – die Zukunft der Brennstoffzelle*.²²

Doch nicht nur die aktuelle Berichterstattung, auch die Geschichte der Brennstoffzelle lässt sich durchaus als wechselhaft und über lange Zeiträume sehr unbedeutend bezeichnen. Der deutsch-schweizer Chemiker CHRISTIAN FRIEDRICH SCHÖNBEIN und der britische Physikochemiker WILLIAM ROBERT GROVE entwickelten vor 180 Jahren die ersten Brennstoffzellen und erkannten darin die Umkehrreaktion der Elektrolyse.^{23,24} Bereits einige Jahrzehnte zuvor im 18. Jahrhundert wurden die Grundlagen der Dampfmaschine gelegt, Anfang der 1830er Jahre auch die des elektrischen Generators, der schließlich in Kombination mit der Dampfmaschine maßgeblich die industrielle Revolution befördert hatte. Die Brennstoffzelle, deren Potential zwar damals schon erahnt wurde -wie es auch im eingangs angeführten Zitat aus JULES VERNES „eine geheimnisvolle Insel“ oder in einem Zitat von WILHELM OSTWALD aus 1884 „Die Brennstoffzelle ist eine größere zivilisatorische Leistung als die Dampfmaschine und wird schon bald den Siemensschen Generator in das Museum verbannen“²⁵ sehr deutlich wird, geriet ob ihres komplexeren Aufbaus im Vergleich zu Dampfmaschine und Generator allerdings ins Abseits. Erst in den 1950er Jahren, also über 100 Jahre nach ihrer Entwicklung, erfuhr sie in der militärischen Forschung und der Raumfahrt erneut Beachtung, jedoch noch lange nicht für die breite Anwendung. Hierfür mussten und müssen erst andere Weichen in der Weltpolitik gestellt werden.

Das Jules-Vernes-Zitat verdeutlicht darüber hinaus noch etwas anderes: bereits damals – 1875 – bestand eine Ahnung der Endlichkeit fossiler Brennstoffe, wenn auch die breite Öffentlichkeit und die Politik diese nur selten teilte. In den darauf folgenden Jahrzehnten wiesen immer wieder namhafte Wissenschaftler mit Nachdruck darauf und auf einen notwendigen Wandel in der Energiegewinnung hin, so zum Beispiel RUDOLF CLAUSIUS, der 1885 darauf drängte, die vorliegenden Ressourcen nicht „verschwenderisch zu verschleudern“²⁶ oder WILHELM OSTWALD.²⁷ Nicht nur die Endlichkeit, auch die Auswirkung der CO₂-Emissionen auf das Klima wurden diskutiert, JOHN TYNDALL bewies den Effekt und SVANTE ARRHENIUS²⁸ veröffentlichte 1897 eine vielbeachtete Schrift, die sich mit dem CO₂-Einfluss auf das Klima und die damit verbundene Erwärmung befasste; er befand bereits damals die Notwendigkeit einer Energiewende.

Alle diese Aufrufe bedeutender Wissenschaftler bewirkten jedoch kein Umdenken, schien doch die Endlichkeit der Ressourcen und die Auswirkungen ihrer Verwendung zu unfassbar und Generationen entfernt. Erst in den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde durch die Ölkrise die Ressourcen-Abhängigkeit spürbar und ein erstes massiveres Umdenken setzte ein. Klimaschutz als definiertes Ziel kam in den 1990er Jahren auf die weltpolitische Agenda, mündete schließlich in das Kyoto-Protokoll und dessen Verlängerungsverträge bis hin zum Pariser Klimaschutzabkommen. Zwischenzeitlich hatten im September 2016 die beiden Staaten mit dem größten Treibgasausstoß, China und die USA, den Vertrag ratifiziert, kurz darauf auch Deutschland und die EU.²⁹ Noch immer jedoch ist der Klimawandel nicht Konsens und die Notwendigkeit eines Wandels in der Klima- und Energiepolitik nicht einhellige Meinung -so kündigte im Juni 2017 der US-amerikanische Präsident DONALD TRUMP den Rückzug der USA aus dem Abkommen an.³⁰

Weltweit und auch bei uns ist er nicht der einzige Kritiker. So ist das Meinungsbild in Deutschland trotz des beschlossenen Prozesses der Energiewende durchaus heterogen. Kritiker warnen vor großflächigen Stromausfällen und dem

Zusammenbruch der Netzstabilität, weiter steigenden Strompreisen, die nicht nur sozial unverträglich wären, sondern auch die deutsche Wettbewerbsfähigkeit schwächen und nicht zuletzt sind häufig selbst diejenigen, die im Allgemeinen die Energiewende befürworten, gegen die Maßnahmen vor Ort, wenn es sie selbst betrifft.³¹ In den Zeitungen sind Kommentare und Leserbriefe selbst von Experten zu finden, die die Qualitäten und die Nutzung Erneuerbarer Energien zumindest in Frage stellen oder komplett ablehnen.³²

Die Auswirkungen des menschengemachten Klimawandels sind davon unbeeindruckt weltweit spürbar:^{33,34}

- territoriale Hitzeperioden, wie zum Beispiel diesen Sommer 2018 in Deutschland und Europa, Folgen können Austrocknung, Brandgefahr, Entwaldung, Wüstenbildung und letztlich sogar die Drosselung der Energieversorgung sein.^{35–37}
- Schmelzen der Polkappen und der Gletscher, damit verbunden ein Anstieg des Meeresspiegels, Überschwemmungen, Trinkwasserverunreinigungen und folglich -verluste³⁸
- Zunahme von (Wirbel-)Stürmen, Schäden für Leben, (Land-)Wirtschaft, Industrie, auch indirekt über Schadenersatzklagen^{39,40}
- Verschiebung von Jahreszeiten und Klimazonen, Beispiel Spanien: durch den Klimawandel wird der Weinanbau dort immer schwieriger, dafür gelingt der Anbau vieler wärmebedürftiger Sorten nun in Deutschland und sogar Großbritannien, was in den Jahrzehnten zuvor unmöglich war^{41–43}
- Auftauen von Permafrostböden und Methanhydraten im Ozean, dadurch verstärkte Emission des Treibhausgases Methan, das wiederum den Klimawandel fördert. Führt auch zu verstärkten Bergabbrüchen etwa in der Schweiz^{44,45}

Auch ohne weltpolitischen Konsens wird die Forschung an diesem Thema weitergeführt.^{33,46} Einer der treibenden Forscher ist VOLKER QUASCHNING, Professor für Regenerative Energiesysteme an der HTW Berlin und vehementer Fürsprecher des Energiewendeprozesses in der Öffentlichkeit und in Fachkreisen. Er propagiert die Umstellung auf regenerative Energieerzeugung und wies in diesem Zusammenhang darauf hin, dass eine wirkliche Nachhaltigkeit und Umweltfreundlichkeit nur dann zu erreichen sei, wenn als Brennstoff nachhaltig produzierter Wasserstoff eingesetzt werde und kein Erdgas. Dieses sei zu diesem Zeitpunkt – 2015 – faktisch nicht verfügbar. Die Brennstoffzellenforschung sei nichtsdestotrotz wichtig für die Zukunft – damit die Technik voll funktionsfähig sei, wenn Wasserstoff einst regenerativ in ausreichenden Mengen produziert werde.⁴⁷

Neben der Option, überschüssigen Strom aus Windenergie aus Nord- und Ostsee mittels Elektrolyse in (speicherbaren) Wasserstoff zu wandeln, gibt es mittlerweile bundesweit Pilotprojekte zur Erzeugung von Wasserstoff aus regenerativen Energiequellen -nicht nur an der See. Bereits 2015 nahm der Energiepark Mainz den Betrieb auf,⁴⁸ neun Monate später zogen die betreuenden Institutionen eine positive Bilanz,⁴⁹ heute läuft die Anlage im Regelbetrieb und kann den Strom von bis zu drei 2-MW-Windrädern unter Volllast aufnehmen, der erzeugte Wasserstoff wird mit einem Anteil von bis zu 10% in das örtliche Erdgasnetz eingespeist.⁵⁰ Durch die so mögliche Speicherung der durch Windkraft gewonnenen Energie kann diese nun zum Bedarfszeitpunkt wieder in Strom umgewandelt werden und trägt so wesentlich zur Netzstabilität bei. Zudem wird der so gewonnene Wasserstoff auch als Kraftstoff für emissionsfreie Brennstoffzellen-Fahrzeuge genutzt. Ähnliche dezentrale Anlagen werden deutschlandweit aufgebaut, etwa in Haßfurt, dort nutzt eine KWK-Anlage regenerativen Wasserstoff im Alltagsbetrieb.⁵¹ In der Übersicht all dieser Aktivitäten kommt das Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ISE Ende September 2018 in einer umfangreichen Studie zu dem Ergebnis, dass die Wasserelektrolyse sogar das Potenzial zur Gigawatt-Industrie habe.⁵²

1.2 Brennstoffzellen

CHRISTIAN FRIEDRICH SCHÖNBEIN und WILLIAM ROBERT GROVE entwickelten um 1840 die erste Brennstoffzellen. Abb. 1.1 auf Seite 11 zeigt eine Originalzeichnung von WILLIAM ROBERT GROVE, die er um 1840 veröffentlichte. In seinem Versuchsaufbau „schaltete“ er vier Bechergläser mit verdünnter Schwefelsäure „in Reihe“. Die Anoden umspülte er mit H₂, die Kathoden mit O₂, die er in situ mittels Elektrolyse gewann. Über einen äußeren Stromkreis konnte Grove einen – wenn auch geringen – Stromfluss feststellen.

Der grundsätzliche Vorteil der Brennstoffzelle liegt darin, dass sie es ermöglicht, chemische Reaktionsenergie direkt in elektrische Energie umzuwandeln, ohne wie in der Dampfmaschine den Umweg über die Gewinnung der Wärmeenergie nehmen zu müssen. Die Brennstoffzelle ist zudem im Gegensatz zur Batterie kein Energiespeicher, sondern ein Energiewandler. Die notwendige Energie wird im Brennstoff „gespeichert“ – in den meisten Fällen ist dies H₂.⁴⁷

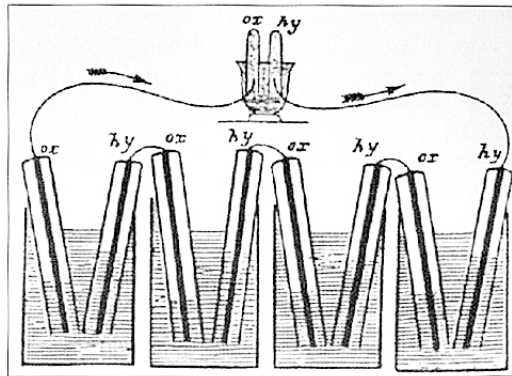


Abbildung 1.1.: Originalzeichnung von WILLIAM ROBERT GROVE zur von ihm entwickelten „gas voltaic battery“, Abbildung mit freundlicher Genehmigung der Daimler AG.⁵³ In den Bechergläsern befindet sich verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyt. Die beiden Elektroden werden von H₂ bzw. O₂ umspült, die benötigten Gase können durch Elektrolyse bereitgestellt werden. Über den äußeren Stromkreis kann ein geringer Stromfluss festgestellt werden.

1.2.1 Brennstoffzellen: Typen und Merkmale

Der Versuchsaufbau von GROVE stellt den einfachsten Fall einer Brennstoffzelle dar und dient in seiner Einfachheit gut der Visualisierung des Prinzips. Jede Brennstoffzelle, egal welchen Types, kann über zwei Elektroden und einen trennenden Elektrolyten beschrieben werden. Je nach Typ variieren dabei Aufbau und Materialien: den Elektrolyten für die interne Ionenleitung, die möglichen Brennstoffe und die Betriebstemperaturen (siehe Tabelle 1.1 auf Seite 11).

Tabelle 1.1.: Übersicht über die verschiedenen Brennstoffzellentypen, die sich über die eingesetzten Elektrolyten, die Brennstoffe und die Betriebstemperaturen unterscheiden. Je nach diesen Merkmalen eignen sie sich für unterschiedliche Anwendungsbereiche.⁵⁴

Brennstoffzelle		T _{Betrieb}	Elektrolyt	Brennstoff	Anwendung
Alkalische BZ	AFC	80 °C	KOH	H ₂	mobil (Raumfahrt)
Niedertemperatur-Polymer-Elektrolyt-Membran-BZ	LT-PEMFC	80 °C	Festpolymer	H ₂	mobil, stationär, spezielle Anwendungen
Hochtemperatur-Polymer-Elektrolyt-Membran-BZ	HT-PEMFC	100 – 200 °C	Festpolymer	H ₂	mobil, stationär
Direkt-Methanol-BZ	DMFC	70 – 90 °C	Festpolymer	Methanol	spezielle Anwendungen
Phosphorsaure BZ	PAFC	200 °C	H ₃ PO ₄	Erdgas	stationär
Schmelzcarbonat-BZ	MCFC	650 °C	Na ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	Erdgas, Biogas	stationär
Oxidkeramische BZ	SOFC	1000 °C	ZrO ₂	Erdgas, Biogas	stationär

Anmerkung: Auch für Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen kann Erdgas als Brennstoff eingesetzt werden – wenn ein Reformer vorgeschaltet wird, der aus dem zugeführten Erdgas H₂ generiert.

Polymer-Elektrolyt Membran-Brennstoffzellen

Die verbreitetste, da sowohl mobil, als auch stationär einsetzbare Brennstoffzelltype, ist die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC = proton exchange membrane fuel cell). PEMFCs werden mit H₂ betrieben, der entweder über einen Speicher zur Verfügung gestellt, oder mittels eines Reformers in situ aus Erdgas gewonnen werden kann. Der Elektrolyt wird in der PEMFC durch eine protonenleitende Polymermembran gebildet. Diese Membranen besitzen die Eigenschaft, gleichzeitig protonenleitend und gasdicht zu sein. Die Protonenleitung wird in LT-PEMFCs meist durch Feuchtigkeit gewährleistet: die von der Anode zur Kathode wandernden Protonen besitzen eine Hydrathülle, die es

den Protonen ermöglicht, die Protonen-Austausch-Membran zu passieren. Der ideale Anteil an Feuchtigkeit liegt bei etwa 30 %, was eine obere Betriebstemperatur im drucklosen Bereich von etwa 80 °C bedingt. Die Gasdichtigkeit der Polymermembran verhindert die direkte Reaktion zwischen den Reaktionspartnern H₂ und O₂.²⁵

Chemisch gesehen sind die verschiedenen Membranen der unterschiedlichen Hersteller für Niedrig-Temperatur-PEMFCs sehr ähnlich.⁵⁵ In allen Fällen handelt es sich um perfluorierte PTFE-Grundgerüste, die eine Seitengruppensubstitution mit Sulfonsäuregruppen aufweisen. Die Membranen unterscheiden sich in den Anteilen an Sulfonsäuregruppen sowie in den Längen der zwischengesetzten Spacer.

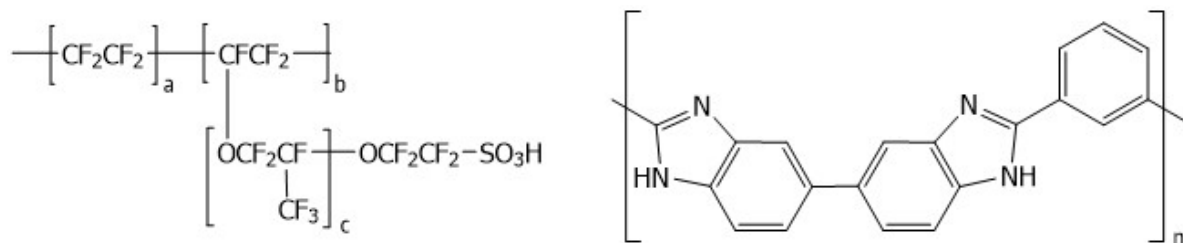


Abbildung 1.2.: Polymerarchitekturen für Brennstoffzellmembranen. Links: Nafion® und ähnliche Polymere für Niedrig-Temperatur-PEM-Brennstoffzellen. Die Polymere der verschiedenen Hersteller unterscheiden sich in den Variablen a, b und c, die Protonenleitung ist nur durch einen zusätzlichen Wasseranteil von etwa 30 % möglich. Rechts: Polybenzimidazol, Basispolymer für Hoch-Temperatur-PEM-Brennstoffzellen. Die Protonenleitung wird hier durch die Dotierung mit Phosphorsäure gewährleistet.

Bedingt durch die Notwendigkeit von Feuchtigkeit für den Protonentransport sind diese Membranen nicht für den Einsatz oberhalb von 150 °C (unter Druck) geeignet. Für den Hoch-Temperaturbereich sind andere Polymer-Elektrolyte notwendig, die sowohl beständig gegen die höhere Temperatur sein, als auch ohne Wasser eine Leitfähigkeit zeigen müssen. Als sehr gut hat sich hier mit Phosphorsäure dotiertes Polybenzimidazol erwiesen. Diese Membransysteme können bis 600 °C betrieben werden. Zur Vermeidung von H₃PO₄-Verlust und der damit verbundenen verkürzten Lebensdauer werden diese jedoch nur bis 200 °C eingesetzt.^{25,55}

Der Aufbau einer PEMFC ist in Abbildung 1.3 auf Seite 13 dargestellt. Auf der Anodenseite wird H₂, auf der Kathodenseite O₂ zugeführt. H₂ wird unter Elektronenabgabe oxidiert, die Elektronen durchfließen den äußeren Stromkreis, während die Protonen durch die Membran diffundieren. Auf der Kathodenseite reagieren die Protonen und O₂ unter Wiederaufnahme der Elektronen zu Wasser. Wasser und ggf. Restluft aus der O₂-Zufuhr werden ebenso wie entstehende Wärme abtransportiert.^{25,56,57}

1.3 Grundidee dieser Arbeit

Die Membranen für PEM-Brennstoffzellen benötigen zur Gewährleistung ihrer Protonenleitfähigkeit eine Dotierung mit einem niedermolekularen Agens – die Nafion-artigen Polymere Wasser, was ihre Verwendung in der Regel auf Temperaturen bis 80 °C begrenzt, die Polybenzimidazole Phosphorsäure. Generell ist es so, dass der Wirkungsgrad um so besser wird, je höher die Betriebstemperatur liegt.

Anspruch dieser Arbeit ist die Synthese eines Polymers auf Polyphosphazenen-Basis, das durch Phosphonsäure-Funktionalisierung eine Protonen-Leitung auch im „trockenen“ Zustand aufweist. Polyphosphazene zeichnen sich durch besonders bewegliche Polymerketten aus, die – ganz im Unterschied etwa zu PBI – eine Konnektivität der Säuregruppen zum Protonentransport auch *ohne* zusätzliches Agens ermöglichen sollten.

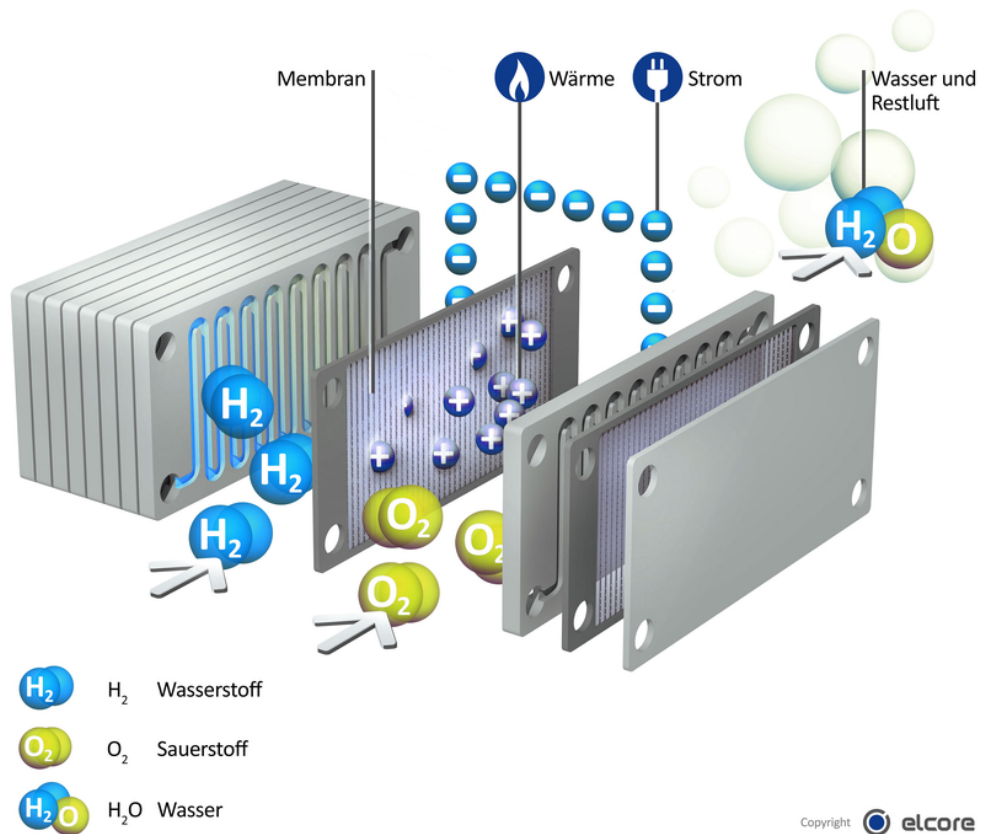


Abbildung 1.3.: Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle,⁵⁶ Abbildung mit freundlicher Genehmigung von Freudenberg Sealing Technologies. Auf der Anodenseite wird H_2 , auf der Kathodenseite O_2 zugeführt. H_2 wird unter Elektronenabgabe oxidiert, die Elektronen durchfließen den äußeren Stromkreis, während die Protonen durch die Membran diffundieren. Auf der Kathodenseite reagieren die Protonen und O_2 unter Wiederaufnahme der Elektronen zu Wasser. Wasser und ggf. Restluft aus der O_2 -Zufuhr werden ebenso wie entstehende Wärme abtransportiert^{25,56,57}



Teil II.

Ziele, Anforderungen und Syntheseplan dieser Arbeit



2 Anforderungen und Syntheseplanung

Diese Dissertation baut auf den Ergebnissen einer vorhergehenden Diplomarbeit auf.⁵⁸ Ausgehend von den dortigen Erkenntnissen ist Inhalt dieser Arbeit die Synthese Polyphosphazen-basierter Materialien für protonenleitende Membranen in Brennstoffzellen. Wesentlich ist der Anspruch, die Protonenleitung *wasserfrei* in einem Temperaturbereich oberhalb des Siedepunktes von Wasser, also oberhalb 100 °C zu gewährleisten.

An diese Membranen werden neben der Fähigkeit der Protonenleitung verschiedene Anforderungen gestellt, die auch von den hier zu synthetisierenden Polyphosphazen zu erfüllen sind. Materialien zur Herstellung von Membranen müssen belastbare Filme bilden können. Von großer Bedeutung ist dabei, dass diese Filme nicht nur mechanisch, sondern auch chemisch und thermisch stabil sind. Die Stabilität ist für den gesamten Anwendungszyklus gefordert, folglich nicht nur bei RT oder darunter, sondern besonders auch bei erhöhten Temperaturen >100 °C. Abb. 2.1 gibt einen Überblick über die Syntheseplanung und die zu beachtenden Randbedingungen.

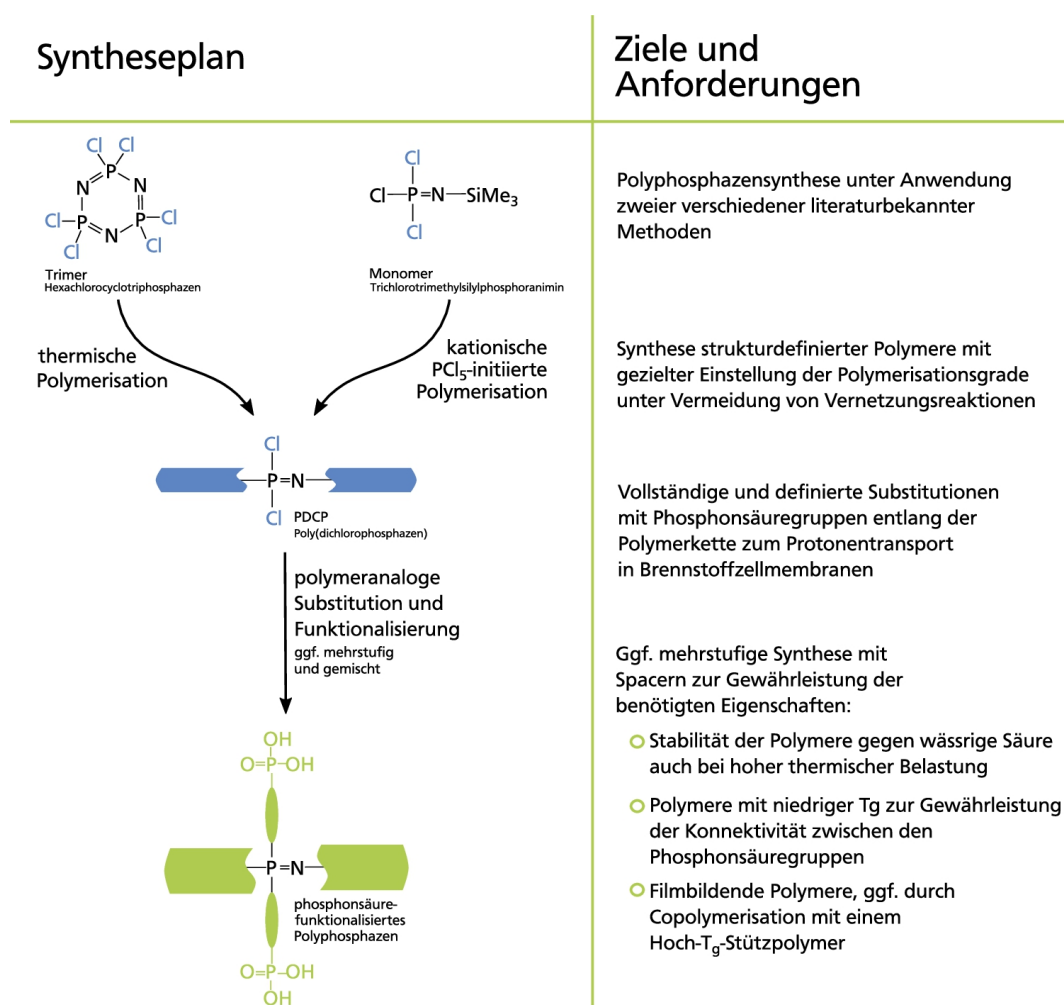


Abbildung 2.1.: Syntheseplan dieser Arbeit. Die Graphik gibt eine schnelle Übersicht über die zentrale Zielsetzung sowie die damit verbundenen Anforderungen an die Polymerisationen und polymeranalogen Umsetzungen.

Zur Protonenleitung im wasserfreien Zustand ist das Vorhandensein entsprechender funktioneller Gruppen notwendig. In der Regel werden bisher perfluorierte sulfonierte Copolymere wie Nafion® eingesetzt. Ihnen ist gemein, dass sie ab dem Erreichen der 100 °C-Grenze ihre Protonenleitfähigkeit verlieren.⁵⁹ Erste Ergebnisse aus der vorangehenden Arbeit⁵⁸ zeigen, dass die Anbindung von Phosphonsäuregruppen hier sehr vielversprechend ist und auch ohne Wasserdotierung im Bereich >100 °C recht gute Werte aufweist.

Zur Synthese dieser filmbildenden Phosphonsäure-substituierten Polyphosphazene sind mehrere einzelne Randbedingungen entscheidend. Die wesentlichen Schritte sind:

Strukturdefinition Aus der thermischen Trimerpolymerisation und der PCl_5 -initiierten kationischen Polymerisation des Monomeren können Polyphosphazene verschiedener Polymerisationsgrade gewonnen werden. Ziel ist, die Parameter dahingehend zu optimieren, dass mit beiden Methoden eine gezielte Synthese strukturdefinierter Polyphosphazene mit definiertem Aufbau sowie definiertem Polymerisationsgrad gelingt.

Protonenleitfähigkeit Weiteres Ziel ist die Funktionalisierung der Polyphosphazene mit Phosphonsäuregruppen entlang der Kette(nhülle), die die Protonenleitfähigkeit gewährleisten sollen. Diese Anbindung kann ein- oder mehrstufig erfolgen.

Stabilität Von großer Bedeutung ist die Stabilität bei hoher Temperatur und hoher Säurebelastung. Auch in Brennstoffzellen ist mit einer hohen Protonenlast und durch die Bildung von Wasser als Reaktionsprodukt auch mit wässriger Säure zu rechnen. Entscheidend ist hierbei die Wahl der Substituenten. In einfachen Säuretests (wässrige HCl unter Rückfluss), die diese Belastung in erster Näherung darstellen sollen, kann die Beständigkeit der Polymere getestet und deren Substitutionsmuster optimiert werden.

Niedrige T_g -Werte Die Beweglichkeit des Rückgrates ist für den wasserfreien Einsatz der Polymere in den Brennstoffzellmembranen entscheidend, um die Konnektivität der Phosphonsäuregruppen für den Protonentransport zu gewährleisten. Die Glasstemperatur ist dabei sowohl von der Kettenlänge, als auch stark vom Substitutionsmuster abhängig. In entsprechenden Untersuchungen sollen die Parameter untersucht und schließlich die entscheidenden Werte eingestellt werden.

Filmbildung Die makroskopische Erscheinung der Polyphosphazene wird wie die Glasstemperatur von der Anzahl der Wiederholungseinheiten und den angebundenen Substituenten bedingt. Ermittelt werden soll hier, welche Variablen in der Synthese verändert werden können, um die notwendige Filmbildungsfähigkeit zu induzieren.

Stützpolymere Möglicherweise wird das Ergebnis der Phosphonsäureanbindung ein weiches honigartiges Polymer wie MEEP sein.⁵⁸ In diesem Fall ist es für die Herstellung der Membranen unerlässlich, stützende Eigenschaften mit einzubauen. Dies kann über die Bildung von Copolymeren mit Hoch- T_g -Stützpolymeren wie Polystyrol gelingen. Zu diesem Zweck sollen verschiedene Zugänge getestet werden, um Polyphosphazene mit anderen Polymeren zu kombinieren.

Teil III.

Synthese strukturdefinierter Polyphosphazene mit definiertem Polymerisationsgrad



Ein Fokus dieser Arbeit liegt auf der Suche nach den Synthesebedingungen strukturdefinierter Polyphosphazene. Diese definierten Strukturen sind im Hinblick auf eine Anwendung im Bereich der funktionalen Polymere als Membranmaterialien in PEM-Brennstoffzellen von großer Bedeutung. Gerade das exakte Verständnis der Darstellung und Eigenschaften dieser Polymere sowie ihr gezielter fehlerfreier struktureller Aufbau sind die notwendigen Voraussetzungen für eine erfolgreiche Generierung unterschiedlich funktionalisierter und definierter Homopolymere oder auch der entsprechender Copolymere.

Die nötige Perfektion in den definierten Strukturen ist an verschiedene einzelne Aspekte geknüpft. In der Hauptsache sind dies der generelle und spezielle Aufbau dieser Polymerklasse, die verwendeten Synthese- und Derivatierungsmethoden sowie auch die in den einzelnen Schritten eingesetzten Reaktionsbedingungen und die jeweils resultierenden strukturellen Besonderheiten.

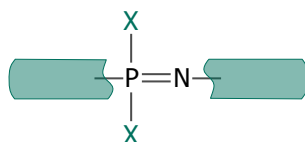


Abbildung 2.2.: Die $[-PX_2=N-]$ -Einheit ist das grundlegende Strukturelement aller Phosphazene, unabhängig von ihrem Polymerisationsgrad. Dieser jedoch sowie die Art und das Muster der angebondenen Substituenten X bestimmen vorrangig die Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen.

Phosphazene weisen Vertreter sowohl im nieder- wie hochmolekularen Bereich auf. Die generelle Grundstruktur sämtlicher Phosphazene ist die anorganische $[-PX_2=N-]$ -Einheit, weshalb die Polyphosphazene auch den synthetischen *anorganischen* Polymeren zugeordnet werden. In Abhängigkeit der weiteren Substitution, also der Art und Größe und des Anknüpfungsmusters der Substituenten X sowie der Art der terminalen Gruppen, können die Polyphosphazene eher als Mittler zwischen den anorganischen und den organischen Polymeren betrachtet werden. Die Phosphor-Stickstoff-Einheit ist jedoch unabhängig von der Darstellungsmethode der verschiedenen monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen stets identisch und begründet die Einzigartigkeit der Phosphazene im Vergleich mit anderen bekannten anorganischen oder organischen Verbindungen.

Die Anzahl der Wiederholungseinheiten variiert in Abhängigkeit von der Darstellungsmethode zwischen einigen wenigen bis hin zu mehreren Tausend. Verständlicherweise wirkt sich dieser stark unterschiedliche Polymerisationsgrad deutlich auf die makroskopischen Eigenschaften wie etwa die Lage der Glastemperaturen aus. Aber auch die Substituenten haben einen Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften.

In Abhängigkeit ihrer intrinsischen Eigenschaften, des Substitutionsgrades und des Substitutionsmusters variieren hier beispielsweise die Löslichkeit in verschiedenen Solventien, das Kristallisationsverhalten oder die Biokompatibilität und -abbaubarkeit der erhaltenen Materialien.

Die Polymerisationsmethode ist nicht nur für die Zahl der Wiederholungseinheiten, sondern auch für die Art und den Aufbau der Kettenenden ursächlich. Vor allen Dingen aber bedingt die verwendete Methode die Breite der erhaltenen Molekulargewichtsverteilung und die gezielte Steuerbarkeit des Polymerisationsgrades. Zudem sind hier auch Gründe für Linearität oder Netzbildung innerhalb der Polymerisation zu finden. Unter den möglichen Methoden finden sich solche, die eine äußerst definierte Einstellung des erhaltenen Molekulargewichtes zulassen, andere sind hier weitaus ungenauer. In den meisten Fällen jedoch ist ein hydrolyseempfindliches Precursorpolymer Ergebnis der Polymerisationen.

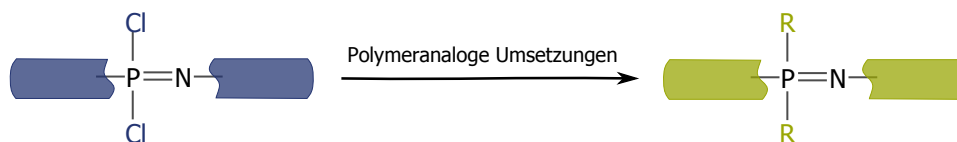


Abbildung 2.3.: In der Regel werden die Precursorpolymere polymeranalog mit hydrolysestabileren Substituenten versehen. Ein unvollständiger Umsatz geht dabei zu Lasten der Strukturperfektion und der Stabilität. Durch gezielte Anpassung der Synthesebedingungen kann aber eine zweifache stabile Anbindung der Seitengruppen – so denn gewünscht – gewährleistet werden.

Über die Wahl der Reaktionsbedingungen der weiteren Umsetzungen, vor allem der polymeranalogen Anbindung geeigneter Seitengruppen, können die Polymere in eine Zielstruktur mit den gewünschten Eigenschaften überführt werden. Hydrophobe oder sogar fluoridierte Seitengruppen bedingen dabei die Bildung von hydrolysestabilen und wasserabweisenden Festkörpern. Eine Substitution mit bereits wasserlöslichen oder -affinen Seitengruppen, beispielsweise Oligoethern führt in der Regel eher zu Verbindungen mit geringerer Kristallisationsneigung und ausgeprägter Hydrophilie. Bioab-

baubarkeit, die gewissermaßen als Steigerungsform der Wasserlöslichkeit begriffen werden kann, wird häufig über eine Substitution mit Aminosäurederivaten erzielt.

Die Generierung perfekter Strukturen macht eine definierte und in der Regel auch vollständige Substitution notwendig. Polymeranaloge Umsetzungen bergen allerdings intrinsisch die Gefahr von Fehlstellen, wenn nicht alle Phosphoratome im Polymer eine zweifache stabile Substitution erfahren. Dies sicherzustellen ist durch die Variation verschiedener Parameter möglich.

Die Polyphosphazene $[-PR_2N-]_n$ sind isoelektronisch mit den Siliconen $[-SiR_2O-]_n$.⁶⁰ Ihre elektronische Bindungsstruktur wird seit der Entdeckung dieser Verbindungsklasse intensiv diskutiert. Lange Zeit dominierte die Ansicht, dass der Doppelbindungscharakter am besten durch $d_{\pi P}-p_{\pi N}$ -Wechselwirkungen beschrieben werden könnte (Insel-Modell nach Dewar⁶¹). Diese zeichnet sich durch charakteristische Elektronendichte-Inseln über P–N–P-Einheiten mit Knotenpunkten an den Phosphoratomen aus. Erst in den letzten Jahren wird eine andere Bindungsstruktur diskutiert, die neben dem kovalenten Anteil auch einen ionischen sowie eine zusätzliche Verstärkung durch negative Hyperkonjugation miteinbezieht.⁶²

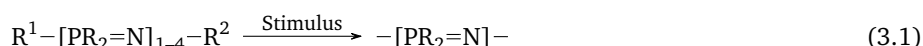
Innerhalb der Phosphazene zeigt sich eine Basizität an den enthaltenen Stickstoffatomen. Diese lässt sich sowohl über die Elektronendichteinseln der $d_{\pi P}-p_{\pi N}$ -Wechselwirkungen, als auch über die ionischen Anteile der Bindungsstruktur beschreiben. Diese Eigenschaft findet in der organischen Synthese Anwendung: die Phosphazenenbasen gehören zu den stärksten bekannten Basen bei gleichzeitig äußerst niedrig ausgeprägter Nucleophilie.



Die Generierung strukturperfekter Polymerer ohne Fehlstellen ist folglich an viele einzelne Faktoren geknüpft. Gleichzeitig ist die Definition einer perfekten Struktur auch abhängig von den geforderten Ansprüchen an das jeweilige Polyphosphazen. Denkbare Qualitäten sind etwa die Zahl an Wiederholungseinheiten, das Maß an Verzweigungen (und damit an Nebenreaktionen), die Vollständigkeit der Umsetzung mit den verwendeten Substituenten, die Erzeugung gewünschter makroskopischer Eigenschaften und viele mehr. Die Literatur bietet eine Auswahl verschiedener Synthesewege, doch es ist keiner darunter, der in allen diesen an das resultierende Polymer gestellten Ansprüchen gleichzeitig die besten Ergebnisse liefern würde. Wesentlich ist es daher, sich im Klaren über die Vorzüge und Schwächen der bekannten Methoden zu sein und diese direkt mit den eigenen Vorstellungen der von den Polymeren gewünschten Eigenschaften korrelieren zu können.

3 Polymerisierbare Bausteine

Polyphosphazene können auf unterschiedliche Arten aus verschiedenen Edukten dargestellt werden.⁶³ Dabei ist die charakteristische [P=N]-Einheit bereits in den jeweils eingesetzten Edukten enthalten, die mono- bzw. oligomeren linearen und cyclischen Phosphazenen entsprechen. Durch die Einwirkung bestimmter äußerer Stimuli werden diese Vorläufer in ihre polymere Form überführt. Die Bindungssituation in den resultierenden Polyphosphazen lässt sich formal über alternierende Doppel- und Einfachbindungen beschreiben.



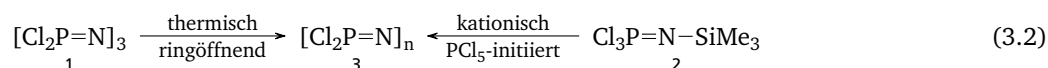
Grundsätzlich können die Edukte über die Anzahl der in ihnen enthaltenen Monomereinheiten differenziert werden. Edukte mit nur einer Phosphazeneinheit entsprechen Phosphoraniminen mit dem allgemeinen Aufbau $R^1R_2P=N-R^2$. Mehr [P=N]-Wiederholungseinheiten – in der Regel 3–4 – besitzen die cyclischen Oligomere $[PR_2=N]_{3,4,\dots}$. Sie unterscheiden sich von den Phosphoraniminen in den für die Polymerisation notwendigen Stimuli. Zusätzlich beeinflussen die P- bzw. N-gebundenen Seitengruppen R^i die Reaktivitäten der jeweiligen Phosphoranimine und Oligomere. Typische Substituenten sind Halogene X, meist Cl, die allerdings im Weiteren polymeranalog ausgetauscht werden müssen. Wesentlich seltener tragen sie bereits stabile etwa N- oder O-verbrückte organische Seitengruppen.

Tabelle 3.1 gibt einen groben Überblick über die verschiedenen Edukte, die zugehörigen Polymerisationsmethoden sowie die damit verknüpften Eigenschaften der Polymere.

Tabelle 3.1.: Polymerisierbare Bausteine. Übersicht der verschiedenen Phosphoranimin-Monomere $R^1R_2PN-R^2$, cyclischen Trimere $[R_2P=N]_3$ sowie der jeweiligen Polymerisationsmethoden. R bleibt im Polymer erhalten. R^1 Abgangsgruppe am Phosphor. R^2 Abgangsgruppe am Stickstoff. ¹Auch einige substituierte Trimere können polymerisieren. Die erhaltenen Molekulargewichte liegen dann deutlich niedriger.

	Trimere	Phosphoranimine		
P–R	–Cl ¹	–R (Me, Ph, ...)	–OR	–Cl
P–R ¹	–Cl	–OR	–OR	–Cl
N–R ²	keine	–SiMe ₃	–SiMe ₃	–SiMe ₃
Methode	thermisch	thermisch	anionisch	kationisch
Eigenschaften				
erzielbarer Polymerisationsgrad	10 ⁴ –10 ⁵			10 ¹ –10 ³
entsprechendes Molekulargewicht \bar{M} in g mol ^{–1}	10 ⁷ –10 ⁸	10 ³ –10 ⁵	bis 10 ⁵	10 ³ –10 ⁵
gezielte Einstellbarkeit?	nein	nein	selten	ja
Polydispersität	3–20	variiert stark	um 1.5	1.0–2.0
Gefahr von Nebenreaktionen?	groß	groß	ja	kaum
gezielt einstellbare definierte Strukturen?	nein	nein	selten	ja

Es hat sich gezeigt, dass zwei der aufgeführten Wege besonders leistungsfähig sind. Es sind dies die ringöffnende thermische Polymerisation des chlorierten cyclischen Trimeren $[Cl_2P=N]_3$ 1 sowie die PCl_5 -initiierte kationische Polymerisation des Phosphoranimins $Cl_3P=N-SiMe_3$ 2. Beide sind auch die in der Literatur am häufigsten zu findenden Varianten, wobei der Anteil des auf thermischem Weg synthetisierten Polymeren hierbei deutlich überwiegt.



Beide Methoden führen formal zum gleichen Vorläuferpolymer Poly(dichlorophosphazen) – kurz PDCP – $[Cl_2P=N]_n$ 3. Die jeweils erhaltenen – noch hydrolyseempfindlichen und somit unbedingt zu derivatisierenden – Polymere unterscheiden sich jedoch wesentlich voneinander, wenn auch die Beschreibung alleine über die Wiederholungseinheit identisch ist. Aus dem Trimer 1 gewonnenes PDCP 3 ist das deutlich höhermolekulare, allerdings verbunden mit einer in der Regel sehr großen Polydispersität. Weiterhin ist die Gefahr von Verzweigungen oder sogar Vernetzungen im Fall der thermischen Umsetzung sehr groß. Die PCl_5 -initiierte Polymerisation des Phosphoranimins $Cl_3P=N-SiMe_3$ 2 führt indessen zu

einem sehr definierten Produkt mit gezielt einstellbarer Kettenlänge und nur sehr kleiner Verteilungsbreite. Diese Vorteile sind jedoch an ein um ein bis zwei Größenordnungen kleineres Molekulargewicht geknüpft.

In erster Näherung liegt für die Synthese strukturperfekter Polymere die Verfolgung der Phosphoranimin-Route nahe. Doch sind es nicht nur die mit ihr verbundenen Vorteile, die für die Strukturperfektion wichtig sind. Es gibt durchaus Anwendungen, für die gerade das Molekulargewicht und die damit über ein verbessertes Entanglement der Ketten modifizierten Eigenschaften den entscheidenden Impuls geben. Die Definition der Strukturperfektion ist demnach abhängig von der Anwendung und macht die Kenntnis beider Syntheserouten erforderlich.

Ein komplexes System anhand eines einfacheren Vergleichsmodells zu studieren, ist eine allgemein übliche Vorgehensweise. In Bezug auf das polymere PDCP **3** eignet sich hierzu das entsprechende oligomere Trimer $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ **1**. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Verbindungen ähneln sich aufgrund des gemeinsamen Grundbausteins, zeigen aber deutliche Unterschiede etwa in der Löslichkeit oder der Reaktivität. Die trimeren Verbindungen sind synthetisch und kommerziell sehr leicht verfügbar und aufgrund der höheren Stabilität unproblematischer in der Handhabung als die polymeren. Trotz der Verschiedenheit können sich dabei aus der Kenntnis der Umsetzungen des Trimeren **1** wichtige Erkenntnisse über Einzelheiten der Reaktionen am Polymer ergeben, wobei in der Regel die feineren Abstufungen am Trimer erkennbar sind. Auch aus diesem Grund wird die Synthese der trimeren Verbindungen genauer betrachtet.

3.1 Cyclische Oligomere

Bereits 1834 veröffentlichte JUSTUS LIEBIG erste Berichte über Phosphazene, die er „Phosphorchlorür-Ammoniak“, „Chlorphosphorammoniak“ oder nach einer thermischen Behandlung „Phosphorstickstoff“ nannte.^{64,65} Der Hauptartikel über Arbeiten von HEINRICH ROSE befasst sich mit den Umsetzungen der Phosphorchloride PCl_3 4 und PCl_5 5 mit Ammoniak NH_3 6 beziehungsweise Ammoniumchlorid NH_4Cl 7. In allen Einzelheiten beschreibt LIEBIG die Ergebnisse, die auf die Bildung von cyclischem Trimer $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ 1 sowie eine nachfolgende thermische Polymerisation beziehungsweise Depolymerisation und Zersetzung schließen lassen. LIEBIG selbst forschte parallel zu diesen Arbeiten zusammen mit FRIEDRICH WÖHLER ebenfalls an diesen Umsetzungen. Im Großen bestätigten sie die Ergebnisse von ROSE. Alle drei befanden mit Sicherheit, dass sich das zunächst entstandene Produkt (das Trimer) aus Phosphor, Stickstoff und Chlor zusammensetzt und bei Hitzeeinwirkung einer thermischen Umwandlung (zum vernetzten Polymer) unterliege, die unter Abspaltung von Chlorwasserstoff ablaufe. Aus heutiger Sicht scheint es, dass die verwendeten Methoden sowie das exakte Verständnis der chemischen Struktur noch nicht ausgereift genug waren, um die sehr hydrolyseempfindlichen Prozesse exakt umsetzen und erfassen zu können. Nichtsdestotrotz erfuhr besonders das polymere Produkt aufgrund seiner außergewöhnlichen Eigenschaften eine erhöhte Aufmerksamkeit, da es keine Analogien zu anderen bisher bekannten Verbindungen und sich gegenüber vielen analytischen Umsetzungen inert zeigte. Ausgehend von der Reaktivität der polymeren Verbindung kam ROSE zu dem Schluss, dass sie ausschließlich aus Phosphor und Stickstoff bestehen könne. WÖHLER und LIEBIG jedoch belegten stets einen Restgehalt an Chlor, der auch durch sorgfältiges Trocknen nicht entfernt werden konnte. In Verbindung mit den beschriebenen chemischen und physikalischen Eigenschaften lässt dies den Schluss zu, dass ein sehr hoher Vernetzungsgrad vorlag, der mit einer deutlichen Reduktion des Chlorgehaltes einherging. Mit diesen Arbeiten legten ROSE, WÖHLER und LIEBIG die Grundlagen der heutigen Polyphosphazenenchemie, wenn sie auch die exakten Strukturen noch nicht beschreiben konnten.

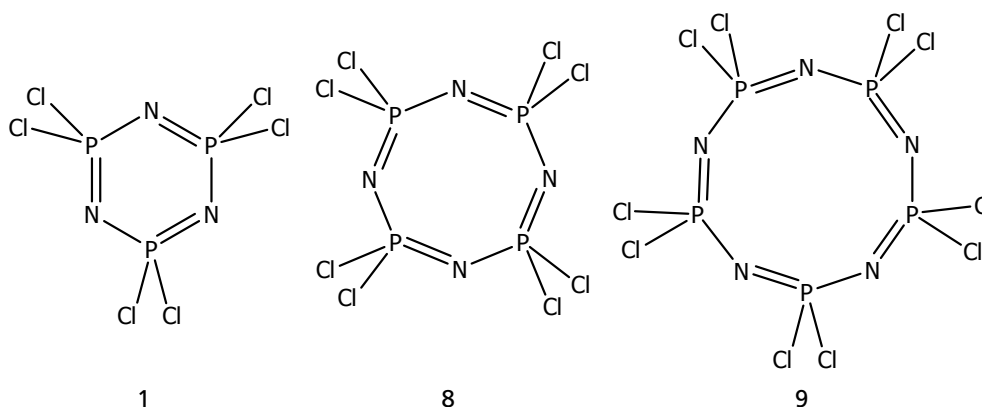


Abbildung 3.1.: Hexachlorocyclotriphosphazen $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ 1, Octachlorocyclotetraphosphazen $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_4$ 8 und Decachlorocyclopentaphosphazen $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_5$ 9. Sie entstehen bei der Oligomerensynthese nach H. N. STOKES⁶⁶ bzw. R. SCHENK und G. RÖMER⁶⁷ zusammen mit höheren Homologen mit 6, 7 und mehr Wiederholungseinheiten.

Mehr als 60 Jahre später konnte H. N. STOKES 1897 das den Oligo- und Polyphosphazenen zugrundeliegende Strukturelement $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]$ identifizieren.⁶⁶ Ihm gelang zudem die Isolierung der aus der Umsetzung von PCl_5 mit NH_4Cl resultierenden cyclischen oligomeren Spezies $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_{3-7}$ (siehe Abbildung 3.1) sowie die Bestimmung der entsprechenden Schmelz- und Siedepunkte unter verschiedenen Drücken. In der Fortsetzung isolierte er auch die hieraus durch thermische Behandlung erhaltenen polymeren Verbindungen $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_n$ und beobachtete ihre Depolymerisation und thermische Zersetzung. STOKES war somit der erste, der die exakte Synthese der cyclischen Oligomere sowie deren Polymerisation mitsamt den zugehörigen Bedingungen beschrieb.

Aus allen Polymerisationsversuchen erhielt STOKES ein unlösliches, wenn auch in Benzol enorm quellbares Polymer. Aus heutiger Sicht ist klar, dass es sich um vernetztes PDCP handelte, da es in unvernetztem Zustand in Benzol hervorragend löslich ist. Die Vernetzungen können aufgrund verschiedener Faktoren wie Verunreinigungen oder im Zusammenhang mit sehr hohen Umsätzen auftreten.

Mit ein Grund für die trotzdem so erfolgreichen Arbeiten von STOKES und seinen Vorgängern ist mit Sicherheit die recht große Stabilität vor allem der trimeren Verbindung $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ 1. Diese Beständigkeit wird auch in der Beobachtung deutlich, dass bei einer Wasserdampfdestillation des bei der Oligomerensynthese entstandenen Produktgemisches nur intaktes Trimer 1 gewonnen werden kann, während die anderen cyclischen Oligomere rasch hydrolysieren.⁶⁸

Bis heute werden zur Oligomerensynthese die gleichen Edukte wie in den frühen Synthesen – Phosphorchloride und Ammoniumverbindungen – eingesetzt. Der wesentlichste Unterschied zu den Synthesen aus dem 19. Jahrhundert besteht

in der Reaktionsführung, die nun meist in Lösung geschieht. Durch diese Technik werden mögliche Nebenreaktionen wie etwa eine unbeabsichtigte Polymerisation vermieden.

$[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ **1** ist mittlerweile in sehr großen Mengen kommerziell erhältlich und Ausgangsstoff für verschiedene verwertbare Materialien. Sämtliche größeren Cyclen werden für den Laborgebrauch aber nach einer von R. SCHENK und G. RÖMER entwickelten Synthese gewonnen.⁶⁷ Diese sehr einfache Darstellungsmethode basiert auf einer modifizierten Stokesschen Umsetzung unter Verwendung von PCl_5 **5** und NH_4Cl **7** in einem inerten Lösungsmittel und liefert die cyclischen Oligomeren in sehr guten Ausbeuten.

3.1.1 Hexachlorocyclotriphosphazen

$[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ **1** stellt das Ausgangsmaterial für den größten Teil der in der Literatur beschriebenen Polyphosphazene dar.⁶³ Seit den Anfängen der Forschung auf dem Gebiet dieser Phosphor-Stickstoff-Verbindungen im frühen 19. Jahrhundert existieren verschiedene Synthesewege⁶⁹ für diese farblos kristallisierende Verbindung, die sich weniger in der Wahl der Edukte als vielmehr in der gewählten Reaktionsführung unterscheiden. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die verwendeten Phosphorchloride sowie die entsprechenden Ammoniumverbindungen und gegebenenfalls Oxidationsmittel.

Tabelle 3.2.: Ausgangsstoffe und -bedingungen für die Synthese der cyclischen Oligomere, besonders von $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ **1**

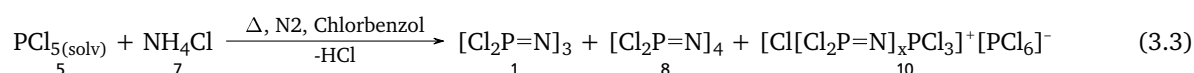
P-Quelle	N-Quelle	Lösungsmittel	sonstiges	Autoren	Jahr	Referenz
$\text{PCl}_3(\text{l})$	$\text{NH}_3(\text{g})$	–		ROSE, LIEBIG, WÖHLER	1834	^{64,65}
$\text{PCl}_5(\text{g})$	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$	–	ΔT	ROSE, LIEBIG, WÖHLER	1834	^{64,65}
$\text{PCl}_5(\text{s})$	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$	–	$\Delta\text{T}, \Delta\text{p}$	STOKES	1897	⁶⁶
		–	ΔT	STEINMAN	1942	⁷⁰
$\text{PCl}_3(\text{solv})$	$\text{NH}_3(\text{g})$	Chlorbenzol	$\text{Cl}_2(\text{g}) \Delta\text{T}$	SCHULZ, VILCEANU	1979	⁷¹
$\text{PCl}_5(\text{solv})$	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{solv})$	Tetrachlorethan	ΔT	SCHENK, RÖMER	1924	⁶⁷
$\text{PCl}_5(\text{solv})$	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{solv})$	Chlorbenzol	ΔT	ALLCOCK	2003	⁶³

Die ursprünglichen Synthesen von ROSE, LIEBIG und WÖHLER sowie STOKES aus dem 19. Jahrhundert^{64–66} verliefen in Substanz und dabei in Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften und Möglichkeiten der Edukte. LIEBIG beschrieb seine eigenen Arbeiten mit WÖHLER sowie diejenigen von ROSE, in denen sie die Phosphorchloride mit den beiden Stickstoffverbindungen in das cyclische Trimer überführten. Das flüssige PCl_3 **4** setzten sie hierzu durch Einleiten von gasförmigem NH_3 **6** in das trimere Phosphazen um, das sie als weißen Feststoff aus dem noch teils flüssigen Gemisch abtrennen konnten. Die entsprechende Umsetzung des kristallinen PCl_5 **5** gelang analog. Sublimiertes gasförmiges PCl_5 **5** strömte in einem langen Glasrohr über erhitztes NH_4Cl **7**, wodurch sich kontinuierlich cyclisches Trimer als weißer Feststoff ausbildete. STOKES hingegen setzte die beiden festen Reaktanden in einer verschmolzenen Ampulle miteinander unter hohem Druck um, der sich durch die Sublimationsfähigkeit der beiden Reaktanden bei erhöhter Temperatur einstellte.

STEINMAN orientierte sich an dieser Vorlage und brachte PCl_5 **5** und NH_4Cl **7** ebenfalls in Substanz bei erhöhter Temperatur⁷⁰ zur Reaktion. SCHENK und RÖMER veränderten allerdings bereits im frühen 20. Jahrhundert die Synthesebedingungen dahin, die Umsetzungen in Lösung vorzunehmen und so eventuelle Nebenreaktionen wie Oligomerisierungen zu minimieren. Als inertes Lösungsmittel setzten sie Tetrachlorethan ein,⁶⁷ das allerdings als sehr gefährliches Kontaktgift eingestuft wird, weshalb es etwa von ALLCOCK sowie SCHULZ und VILCEANU durch Chlorbenzol substituiert wurde.^{63,71} Die Synthese nach SCHULZ kann als Variation der Schenkschen Darstellung verstanden werden, wobei das als Edukt verwendete PCl_5 **5** in Situ durch Aufoxidation von PCl_3 **4** mit elementarem Chlor entsteht.

Im Spektrum dieser Möglichkeiten empfiehlt sich eine Synthesevariante in Lösung. Grundsätzlich ist hier die fast 90 Jahre alte Vorgehensweise von SCHENK und RÖMER in einem hochsiedenden inerten Lösungsmittel Methode der Wahl. Wie bereits bei ALLCOCK, SCHULZ und VILCEANU sollte damit allerdings ein Wechsel des Mediums verbunden sein, um vermeidbare Gesundheitsgefahren auszuschließen. Die Vorteile der Reaktionsführung in Lösung liegen auf der Hand, vor allem sind Nebenreaktionen wie unbeabsichtigte Polymerisationen und Vernetzungen deutlich verringert und eine optimale Vermischung der Reaktanden ist gegeben.

Die Gesamtreaktion kann wie folgt beschrieben werden.



Der Reaktionsverlauf der Umsetzung von PCl_5 **5** mit NH_4Cl **7** ist dabei abhängig vom Stoffmengenverhältnis der Edukte untereinander. Ein etwa äquimolarer Einsatz begünstigt die Bildung der cyclischen Oligomere **10**, eine Erhöhung des PCl_5 -Anteils führt aber zu einer vermehrten Bildung der offenkettigen Spezies **10**, die diesen höheren P-Gehalt auch in den Molekülen widerspiegeln. Zudem können die offenkettigen Oligophosphazene auch als Zwischenstufen der Ringbildung angesehen werden.

Die Umsetzung von PCl_5 **5** mit NH_4Cl **7** nach diesem Ansatz über mehrere Stunden knapp unterhalb des Siedepunktes von Chlorbenzol führt zu einem Produktgemisch, welches einen hohen Prozentsatz an den cyclischen Oligomeren $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ **1** und $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_4$ **8** enthält. Ein weiterer großer Anteil besteht aus als Nebenprodukten gebildeten offenkettigen Phosphazenumsalzen $[\text{Cl}[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_x\text{PCl}_3]^+ [\text{PCl}_6]^-$ **10a**, **10b** und **10c** mit 2–5 $[\text{P}=\text{N}]$ -Einheiten (siehe Abb. 3.2). Diese Salze sind identisch mit jenen, die bei der PCl_5 -initiierten Polymerisation des Phosphoranimins $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ **2** im Anfangsstadium gebildet werden und die ersten Glieder der wachsenden Poly(dichlorophosphazen)-Ketten darstellen (siehe Abschnitt 4.2). Wie die höheren Homologen der kationischen Polymerisation weisen auch diese Phosphazenumsalze Hexachlorophosphat PCl_6^- als Gegenion auf, das im ^{31}P -NMR stark hochfeldverschobene Resonanzen zeigt (siehe Abb. 3.2).

MARGOT BECKE-GOEHRING und EKKEHARD FLUCK untersuchten in den 1960er Jahren den zugrundeliegenden Mechanismus ausführlich.⁷² Die cyclischen Trimere und Tetramere sowie die offenkettigen Phosphazenumsalze sind demnach Produkte des selben Mechanismus.

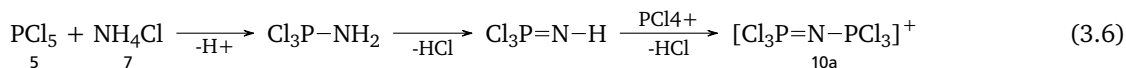
Die eingesetzten Edukte PCl_5 **5** und NH_4Cl **7** dissoziieren in Lösung mit einem polaren Lösungsmittel bei erhöhten Temperaturen.^{60,73} PCl_5 **5** liegt unter den Reaktionsbedingungen nicht wie in der Gasphase in Form isolierter Moleküle, sondern ähnlich wie im Festkörper in Form von $[\text{PCl}_4]^+$ - und $[\text{PCl}_6]^-$ -Ionen (**5a** und **5b**) vor. Aus diesem Grund kann auch von einem polaren Reaktionsverhalten mit ionischem Charakter ausgegangen werden.



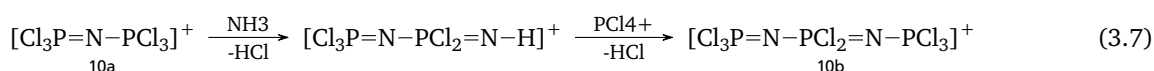
NH_4Cl **7** dissoziiert in die zugrundeliegenden Edukte NH_3 **6** und HCl und kann daher als NH_3 -Donor betrachtet werden.



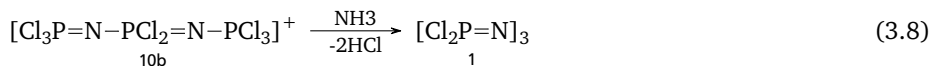
Die Umsetzung von PCl_4^+ **5a** mit NH_3 **6** führt nach und nach zur Bildung kurzer linearer und ab einer gewissen Kettenlänge zur Bildung ringförmiger Phosphazene.



Die Reaktion mit weiterem $[\text{PCl}_4]^+$ **5a** und NH_3 **6** führt zur Bildung der höheren Phosphazenumsalze:



Das Phosphazenumion **10b** kann durch Umsetzung mit einem weiteren NH_3 unter Ringschluss zum Trimeren $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ **1** reagieren:



Die höheren Homologen werden entsprechend durch Reaktion mit weiterem PCl_5 und NH_3 gebildet.

Abbildung 3.2 zeigt das NMR-Spektrum des Produktgemisches aus der Umsetzung von PCl_5 und NH_3 . Trimer **1** und Tetramer **8** konnten gemeinsam durch selektive Extraktion mit Pentan extrahiert und durch Sublimation voneinander getrennt werden. Die offenkettigen Phosphazenumionen zeigen ein spezifisches Aufspaltungsmuster in den ^{31}P -NMR-Spektren.^{74–76} EKKEHARD FLUCK gelang es Anfang der 1960er Jahre⁷⁴ in umfangreichen Untersuchungen, die einzelnen Spezies zuzuordnen. Dabei konnte er sowohl die ketteninneren und außenstehenden P-Atome identifizieren, wie auch das $[\text{PCl}_6]^-$ -Gegenion, das eine stark hochfeldverschobene Resonanz aufweist. Die beobachtbaren chemischen Verschiebungen der verschiedenen P-Spezies erstrecken sich in der ^{31}P -NMR-Spektroskopie über einen sehr weiten Bereich von etwa 600 ppm, $[\text{PCl}_6]^-$ definiert darin die untere Grenze für die chemische Verschiebung von nahezu –300 ppm.

Die endständigen PCl_3 -Gruppen sind im ^{31}P -NMR-Spektrum nicht unterscheidbar und zeigen eine ^2J Dublett-Aufspaltung (bei längeren Ketten sind weitere Aufspaltungen durch weiter entfernte P-Atome möglich und sichtbar). Das Phosphazenumkation **10b** weist für die endständigen PCl_3 -Gruppen ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 15 ppm auf, die ketteninnere PCl_2 -Gruppe ist durch die zwei identischen Endgruppen zum Triplet aufgespalten und zeigt eine chemische Verschiebung von –11 ppm. Das $[\text{PCl}_6]^-$ -Gegenion zeigt eine Resonanz bei –297 ppm. Auch die

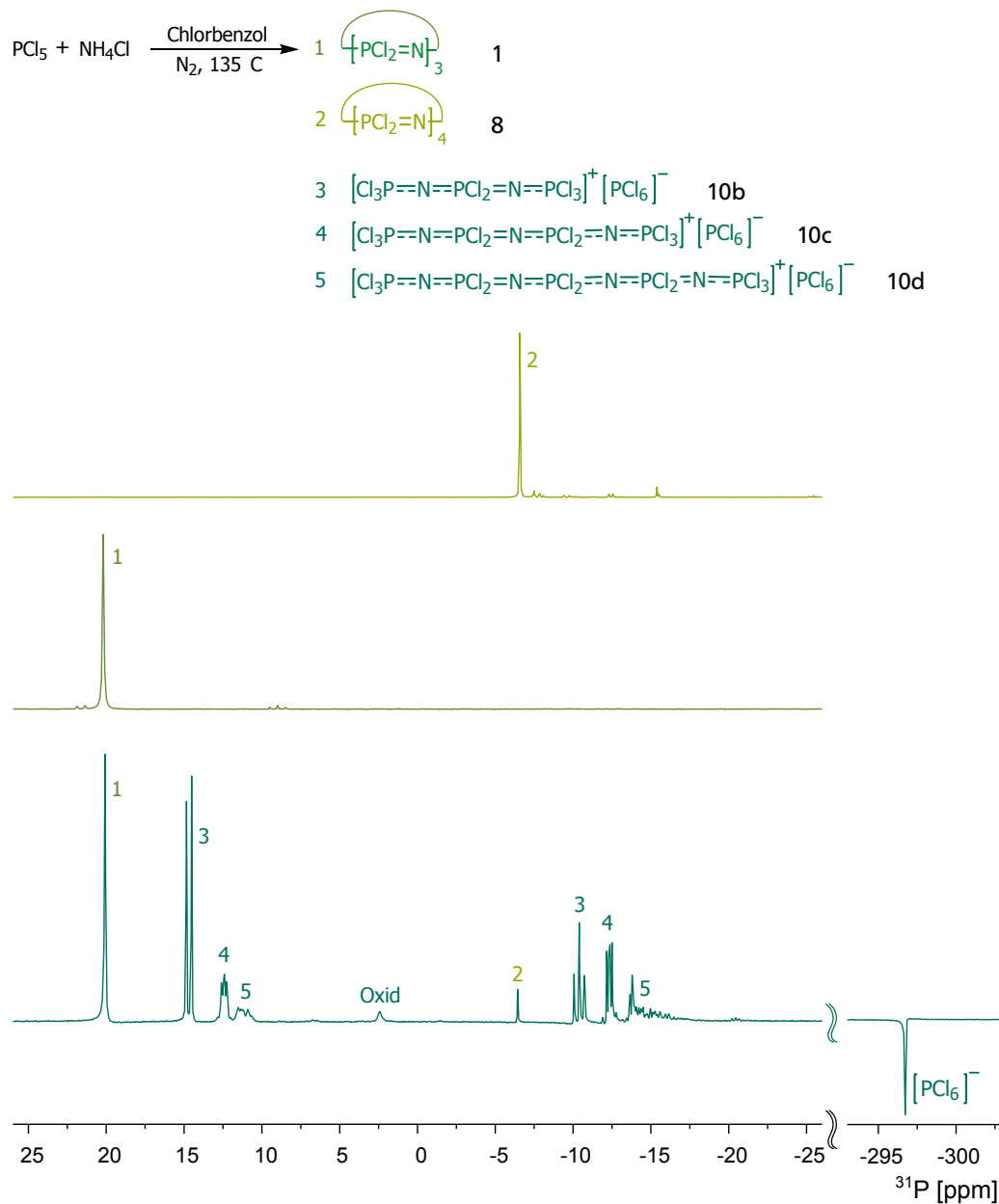


Abbildung 3.2.: Die Oligomerensynthese aus PCl_5 und NH_4Cl liefert ein Produktgemisch aus cyclischem Trimer $\left[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N} \right]_3$ 1 und Tetramer $\left[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N} \right]_4$ 8 sowie den offenkettigen Phosphazeniumsalzen $\left[\text{Cl} \left[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N} \right]_x \text{PCl}_3 \right]^+ \left[\text{PCl}_6 \right]^-$ 10a, 10b und 10c mit PCl_6^- als Gegenion. Die Umsetzung wurde mittels ^{31}P -NMR verfolgt (121 MHz, THF-D8). Unten: Roh-NMR des Produktgemisches nach der Reaktion. Mitte: Trimerspektrum nach Sublimation, oben: Tetramerspektrum nach Sublimation.

Integrale der Signale stimmen überein und stehen im Verhältnis von 2:1. Das einfachste der Phosphazeniumsalze 10a kann nicht isoliert werden.



Die Signale der höheren Homologen können äquivalent zugeordnet werden, sind jedoch deutlich stärker durch die langreichweitigen Kopplungen der P-Atome untereinander aufgespalten. Auch Kopplungen über vier oder sechs Bindungen werden beobachtet. In Polymeren mit über 100 Wiederholungseinheiten laufen die ketteninneren Glieder zusammen und zeigen schließlich eine gemeinsame Resonanz bei -17 ppm. Bei Ketten mit einigen 10 Wiederholungseinheiten sind die endständigen PCl_3 -Gruppen sichtbar, nehmen aber an Intensität ab (siehe auch Abb. 3.2 auf Seite 28 sowie Abb. 4.1 auf Seite 42).

Trimer und Tetramer wurden intensiv untersucht. Dabei zeigten WILSON und CARROLL,⁷⁷ dass es sich im festen Zustand bei den Trimeren um diskrete Moleküle handelt, deren P-N-Ring zwar nicht exakt, aber nahezu planar ist. BROCKWAY und BRIGHT konnten vorher bereits Aussagen für den Gaszustand treffen.⁷⁸ Demnach sind die Trimermoleküle im Gaszustand eben und alle P-N-Bindungen gleich lang, die Cl-Substituenten liegen senkrecht zur Ringebene. LESLIE SUTTON⁷⁹ fasste weitere Literaturergebnisse zusammen. Demnach liegen im P-N-Ring sowohl zwischen P-N-P als auch zwischen N-P-N 120° -Winkel. Die Cl-P-Cl-Winkel weichen vom erwarteten Tetraederwinkel ab und liegen bei 102° , eine ausgeprägte Mesomeriestabilisierung kann angenommen werden. CHAPLIN et al.⁶² veröffentlichten 2005 theoretische Untersuchungen über die Bindungsstruktur in cyclischen Oligomeren und offenkettigen Polyphosphazenen. Sie kamen dabei zu dem Schluss, dass negative Hyperkonjugation bei der Betrachtung der P-N-Bindungsstruktur spiele.

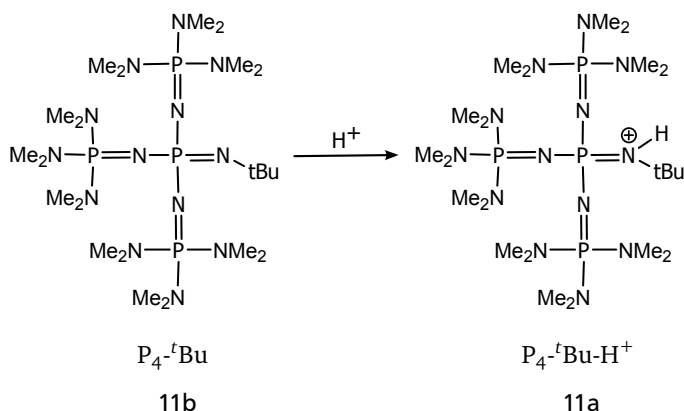


Abbildung 3.3.: Die Phosphazenenbase $\text{P}_4\text{-}^t\text{Bu}$, auch bekannt als Schwesingerbase, gehört zu den stärksten organischen Basen überhaupt. Der $\text{p}K_{\text{bH}^+}$ -Wert der korrespondierenden Säure $\text{P}_4\text{-}^t\text{Bu-H}^+$ beträgt 42.7.⁸⁰

SCHWESINGER nutzte die gleiche Umsetzung von PCl_5 mit NH_4Cl zur Gewinnung eben jener oligomeren Salze. Er isolierte im Zuge der Entwicklung phosphazenerbasierter starker Basen für die organische Synthese die einfachste dieser wachsenden Spezies, das Phosphazeniumsalz $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+ [\text{PCl}_6]^-$ 10a. Die Umsetzung dieses Phosphazenderivates mit Dimethylamin führte zu einem extrem basischen Komplexsalz aus Phosphazeniunkation und F^- als Gegenion.⁸¹ Das Besondere an dieser Umsetzung besteht in der bis dahin unbekannten Freilegung des Anions, die durch röntgenographische Untersuchungen belegt werden konnte. Schwesingers Arbeiten sind somit in zweierlei Hinsicht von Bedeutung, zum Einen, da diese Nacktheit des Fluoridanions neue Möglichkeiten in der präparativen organischen Chemie eröffnete,⁸²⁻⁸⁴ und zum Anderen durch die damit begonnene Reihe der Phosphazene-Superbasen.⁸⁵

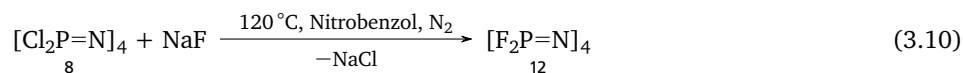
Diese Superbasen zeigen eine mit wachsender Zahl der verknüpften $[\text{P}=\text{N}]$ -Einheiten an Stärke zunehmende Basizität mit $\text{p}K_{\text{s}}$ -Werten zwischen 24 und 47.^{80,85} Die Schwesingerbase $\text{P}_4\text{-}^t\text{Bu}$ (siehe Abb. 3.3) ist die bekannteste mit einem $\text{p}K_{\text{s}}$ -Wert von 42.7. Es handelt sich vermutlich um eine kooperative Eigenschaft der $[\text{P}=\text{N}]$ -Struktureinheiten, die unter Umständen als mögliches verbindendes Merkmal aller Phosphazene betrachtet werden kann.

3.1.2 Octachlorocyclotetraphosphazen und Octafluorocyclotetraphosphazen

Die Synthese der cyclischen Oligomere liefert in deutlich geringerer Ausbeute als das Trimere $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ 1 auch das cyclische Tetramer Octachlorocyclotetraphosphazen $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_4$ 8 (siehe die ^{31}P -NMR-Spektren in Abb. 3.2). Wie $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ 1 wird $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_4$ 8 nach der Extraktion mit Pentan aus dem Reaktionsgemisch heraus durch fraktionierte Sublimation gewonnen. $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_4$ 8 geht erst bei deutlich drastischeren Bedingungen als $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ 1 in die Gasphase über und kann so sauber vom Trimer getrennt werden. Die Lagerbedingungen sind vergleichbar. $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_4$ 8 sollte auf jeden

Fall unter Ausschluss von Feuchtigkeit unter Schutzgas aufbewahrt werden, um eine unerwünschte Teilsubstitution mit Hydroxy-Substituenten zu vermeiden.

Das Tetramer **8** ist auch aufgrund der im Vergleich zum Trimeren **1** deutlich geringeren Ausbeute kein Baustein für die Polymersynthese und auch für die sonstige Chemie der Phosphazene von kleinerem Interesse. Es findet sich allerdings ein sehr interessantes Patent,⁸⁶ wonach der Zusatz von fluoriertem Tetramer **12** zur thermischen Polymerisation von $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ **1** das Molekulargewicht des erhaltenen PDCPs **3** erheblich um eine Größenordnung von 10^6 auf 10^7 erhöht und gleichzeitig den PDI signifikant erniedrigt (Standard: $3 < \text{PDI} < 20$, hier $\text{PDI} \approx 1.1$).



Die Umsetzung des cyclischen Tetramers $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_4$ **8** zum Fluorderivat $[\text{F}_2\text{P}=\text{N}]_4$ **12** gelingt in Nitrobenzol bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ durch Zugabe von NaF.^{87,88} Octafluorotetraphosphazen $[\text{F}_2\text{P}=\text{N}]_4$ **12** sublimiert extrem leicht und würde selbst unter Intensivkühlung mit normalem Leitungswasser aus dem Reaktionsansatz in situ entweichen. Es ist daher unerlässlich, das Produkt durch Sublimation in einem Intensivkühler bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ aufzufangen und bis zur weiteren Verwendung unter Schutzgas im Tiefkühlschrank aufzubewahren. Diese Synthese konnte sehr gut nachvollzogen werden, das in guten Ausbeuten erhaltene Produkt wurde jedoch nicht zur thermischen Polymerisation eingesetzt.

3.2 Monomere Edukte: Phosphoranimine

Polyphosphazene, die durch thermische Polymerisation von Hexachlorocyclotriphosphazen $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ 1 hergestellt werden, zeichnen sich durch ein sehr hohes Molekulargewicht von 10^6 – 10^7 g mol^{-1} aus. Schwachstellen so gewonnener Polyphosphazene liegen allerdings in der gezielten Variation der Kettenlänge, im Erzielen kleiner Polydispersitäten oder in der Kontrolle des Reaktionsfortschrittes. Recht früh stellte sich damit die Frage nach einem alternativen Ausgangsmaterial für die Polymerisation sowie der Anwendung anderer Methoden zur Darstellung von engverteilten Polymeren mit definiert einstellbarem Molekulargewicht. Im Überblick über die gängigen Polymerisationsmethoden der Makromolekularen Chemie und der durch sie induzierten Eigenschaften sind es die Ionischen Polymerisationen, die hier am vielversprechendsten scheinen.

In vielen Jahren der Forschung haben neben den cyclischen Trimeren vor allem die Phosphoranimine Beachtung gefunden. NIECKE und BITTER entwickelten Anfang der 70er Jahre des vergangenen Jahrhunderts eine erste Syntheseroute für Trichloro-(*N*-trimethylsilyl)-phosphoranimin $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 2.⁸⁹ Für viele weitere Vertreter der allgemeinen Struktur $\text{R}_2(\text{X})\text{P}=\text{N}-\text{R}'$ (mit $\text{R}, \text{X} = -\text{R}, -\text{OR}, -\text{Hal}$ bzw. $\text{R}' = -\text{SiMe}_3, \dots$) sind seitdem die Zugänge etabliert worden.^{63,90,91}

MATYJASZEWSKI et al. gelang es 1990, Phosphoranimine des Typs $\text{RO}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ anionisch zu polymerisieren.^{92–95} Diese Methode stellte sich entgegen den Erfahrungen mit anderen Monomeren aber als zu empfindlich und schlecht variierbar heraus und kam daher nicht zu großer Bedeutung.

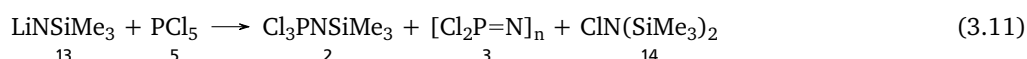
Etwas früher gelang ALLCOCK et al. die kationische Polymerisation verschiedener Phosphoranimine des Typs $\text{R}_2\text{XP}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ ($\text{R}=\text{OR}, \text{Cl}$, $\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$). Das bestuntersuchte System ist $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 2, welches im Bereich bis 10^5 g mol^{-1} definiert mit engen Verteilungen polymerisiert werden konnte.⁶³

Phosphoranimine sind darüberhinaus auch thermisch polymerisierbar. Diese Methode hat den großen Vorteil, dass sie die Synthese von Polyphosphazen möglich macht, deren Substituenten über eine direkte P–C-Verknüpfung angebunden sind. Dieses beinahe Alleinstellungsmerkmal geht jedoch einher mit einer deutlich breiteren Molekulargewichtsverteilung bei niedrigerem Polymerisationsgrad.⁶³

3.2.1 Trichloro-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin

NIECKE und BITTER stellten bereits 1973 ein Phosphoranimin dar,⁸⁹ das als Monomer in einer kationisch initiierten Polymerisation zu PDPCP 3 umgesetzt werden konnte. Trichloro-(*N*-trimethylsilyl)-phosphoranimin $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 2 entstand in einer Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ 13 mit Phosphorpentachlorid PCl_5 5.

Das äußerst reaktive Monomer 2 konnte aber lediglich in geringen Ausbeuten von etwa 20 % erhalten werden. Dieser erstaunlich niedrige Wert trotz des hohen $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Umsatzes lag in den vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten von PCl_5 5 begründet. PCl_5 5 stellte nicht nur die Phosphorquelle für das resultierende Phosphoranimin 2 dar, sondern wirkte darüber hinaus auch als Initiator für dessen Polymerisation und war verantwortlich für die Bildung des als Nebenprodukt entstehenden $\text{ClN}(\text{SiMe}_3)_2$ 14.



Die Siedepunkte von $\text{ClN}(\text{SiMe}_3)_2$ 14 und $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 2 liegen sehr dicht beieinander, was die Aufarbeitung stets sehr aufwändig gestaltete und weitere Ausbeuteverluste bedingte. $\text{ClN}(\text{SiMe}_3)_2$ 14 muss jedoch vor einer Polymerisation unbedingt abgetrennt werden, da es das Kettenwachstum inhibiert und bestenfalls Oligomere erhalten werden können.

Problematisch an dieser Vorgehensweise war also die Multifunktionalität von PCl_5 5, die über die Konkurrenzreaktion zu $\text{ClN}(\text{SiMe}_3)_2$ 14 und die Folgereaktion zu den oligomeren Phosphazen für einen großen Ausbeuteverlust verantwortlich war.

ALLCOCK et al. erreichten durch den Austausch von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ 13 mit $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ eine leichte Ausbeutesteigerung,⁹⁶ konnten jedoch die konkurrierende Oligomerisierung nicht umgehen. Eine Variation der Synthesetemperatur durch MANNERS et al.⁹⁷ führte ebenfalls zu einer weiteren, wenn auch nicht grundsätzlichen Verbesserung.

Diese gelang erst durch eine Änderung der Reaktionsführung: MANNERS et al. ersetzten 2002 PCl_5 5 durch PCl_3 4 und oxidierten das in der Reaktion mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ 13 entstehende P(III)-Addukt $\text{Cl}_2\text{P}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 15 in einem nachgeschalteten Schritt zum P(V) in $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 2.^{98,99} Sie überführten damit den bis dahin einstufigen Prozess in einen zweistufigen und konnten die multiple Reaktivität von PCl_5 5 umgehen. Diese Modifizierung barg also gleich zwei bedeutende Vorteile, die Abwesenheit des Initiators in der Monomersynthese sowie die Verhinderung der Inhibitorbildung. Die Änderung führte damit zwar zu einer komplexeren Synthese, erleichterte jedoch die Aufarbeitung wesentlich und führte zu einer drastischen Ausbeutesteigerung.

Diese Syntheseroute stellt bis heute in Bezug auf eine gute Ausbeute, auf fein kontrollierbare Synthesebedingungen sowie auf eine leichte Isolation des Produktes den Stand der Dinge dar und bildet aus diesem Grund die Basis für die meisten der hier beschriebenen Polymere.

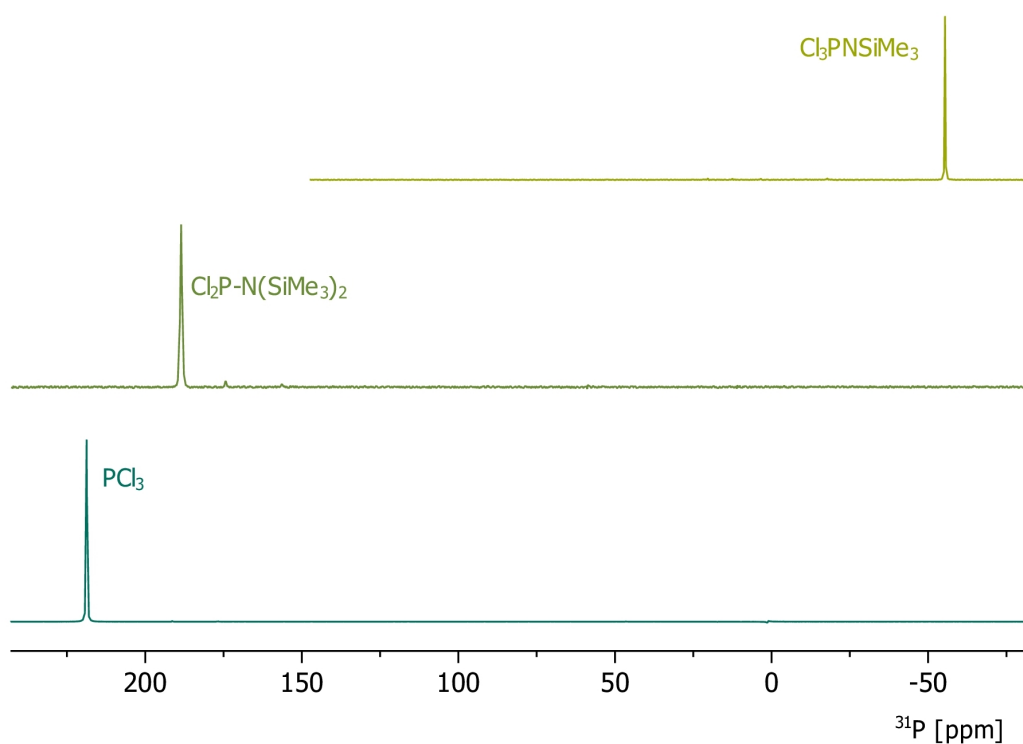
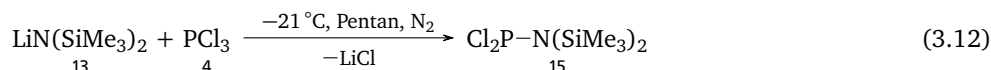


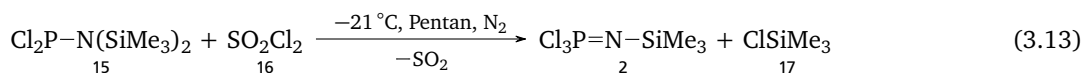
Abbildung 3.4.: ^{31}P -NMR-spektroskopische Verfolgung der Synthese von $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$ 2 nach MANNERS.⁹⁸ In einem ersten Schritt erfolgt die Umsetzung von PCl_3 4 mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ 13 zum Zwischenprodukt $\text{Cl}_2\text{P-N}(\text{SiMe}_3)_2$ 15, das in einer anschließenden Umsetzung mit SO_2Cl_2 16 zum Phosphoranimin $\text{Cl}_3\text{P=N-SiMe}_3$ 2 oxidiert wird. Die Verfolgung des Reaktionsverlaufes über die entsprechenden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ist aufgrund der Ähnlichkeit der jeweiligen beobachteten Gruppen wenig aussagekräftig.

Der erste Schritt besteht analog zu der ursprünglichen Synthese von NIECKE und BITTER in der Umsetzung von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ **13** mit PCl_3 **4**.



Gleichzeitig mit der niedrigvalenten Phosphoranimin-Vorstufe $\text{Cl}_2\text{P–N}(\text{SiMe}_3)_2$ **15** entsteht LiCl , das aufgrund seiner Unlöslichkeit in dem als Lösungsmittel verwendeten Pentan aus der Reaktionslösung ausfällt. Die Umsetzung verläuft ausgesprochen exotherm und es besteht die Gefahr von thermisch bedingten Nebenreaktionen, vor allen Dingen auch hier der Bildung des Polymerisationsinhibitors $\text{ClN}(\text{SiMe}_3)_2$ **14**. Um dies zu umgehen und lokale Überhitzungen zu vermeiden, wird PCl_3 **4** sehr langsam und vorsichtig zugetropft und die Reaktionswärme durch eine hohe Rührfrequenz bei gleichzeitiger starker Kühlung zügig abtransportiert. Weiterhin wird PCl_3 **4** in einer leicht superstöchiometrischen Menge zugegeben. Dieser geringe Überschuss bedingt, dass $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ **13** im ersten Schritt bereits vollständig abreagiert und in der Folge nicht mehr mit SO_2Cl_2 **16** zum Inhibitor **14** umgesetzt werden kann.

Die anschließende Oxidation kann ohne zusätzliche Aufarbeitung erfolgen, aufgrund der Exothermie der Umsetzung jedoch erneut unter Kühlung. Durch die Zugabe von SO_2Cl_2 **16** wird P(III) zum P(V) oxidiert. Als Beiprodukte entstehen ClSiMe_3 **17**, das später durch Destillation abgetrennt wird, sowie SO_2 , welches in situ aus der Reaktion entweicht.



PCl_3 **4** wird im ersten Schritt leicht überdosiert, womit nun im zweiten Schritt eine Oxidation mit SO_2Cl_2 **16** zu PCl_5 **5** ablaufen kann. Um diese möglichst auszuschließen, sollte der verwendete Überschuss nicht über 2 % liegen.

Das Zielmonomer $\text{Cl}_3\text{P=N–SiMe}_3$ **2** kann durch Destillation im Hochvakuum sehr rein in Ausbeuten zwischen 60 und 90 % erhalten werden. Pentan und ClSiMe_3 destillieren zuerst ab, zurück bleibt meist eine geringe Menge oligomerer Folgeprodukte.

Die Synthese des Phosphoranimin-Monomeren **2** kann sehr gut NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Die in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beobachtbaren Änderungen sind allerdings bedingt durch die Ähnlichkeit der Strukturen zu gering, deutliche Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zeigen sich aber in den ^{31}P -NMR-Spektren (siehe Abb. 3.4), was auch an dem weiten Bereich der chemischen Verschiebungen von etwa 600 ppm liegt.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen $\text{Cl}_3\text{P=N–SiMe}_3$ **2** und dem cyclischen Trimeren $[\text{Cl}_2\text{P=N}]_3$ **1** liegt in der jeweiligen Lagerbeständigkeit. $[\text{Cl}_2\text{P=N}]_3$ **1** kann unter Laborbedingungen über Jahre aufbewahrt werden, wenn ein Kontakt mit Feuchtigkeit ausgeschlossen wird. $\text{Cl}_3\text{P=N–SiMe}_3$ **2** wird unter den gleichen Bedingungen bedingt durch dessen höhere Reaktivität einer langsamen Autopolymerisation unterliegen. Eine gewisse Lagerstabilität ist allerdings unter den Voraussetzungen gegeben, dass **2** bei wenigstens -30°C unter Schutzgas und Lichtausschluss gelagert wird. Vor einer Verwendung sollte die benötigte Menge jedoch auch durch fraktionierte Destillation bereitgestellt werden.

3.2.2 Exkurs: Polymerisierbare Phosphoranimine mit anderen Seitengruppen

Substituierte Phosphoranimine werden bereits seit vielen Jahren in der Literatur beschrieben.^{90,91,100,101} Häufig werden auch sie als Monomere für die Polymerisation zu Polyphosphazenen eingesetzt, meist jedoch thermisch polymerisiert. Die aus ihnen erhaltenen Polyphosphazene sind in der Regel deutlich niedermolekularer als jene, die aus der thermischen Polymerisation des Trimers **1** oder der kationischen Polymerisation des Phosphoranimins **2** gewonnen werden können.

Ihr deutlicher Vorteil ergibt sich jedoch aus der ihnen zugrunde liegenden Struktur:



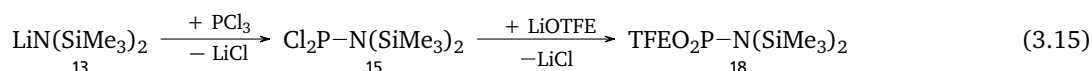
X und Y sind Abgangsgruppen, X ist meist ein Halogen (Cl, Br), Y in der Regel $-\text{SiMe}_3$. Die beiden stabil angebotenen Seitengruppen R können O- oder N-verknüpft sein, seltener auch über S- oder direkt P-C-verknüpft. Der Vorteil der Polymerisation bereits substituierter Phosphoranimine besteht in der sicheren vollständigen Substitution im Polymer ohne Fehlstellen, wie sie bei polymeranalogen Umsetzungen möglich sind und oft beobachtet werden. Allerdings handelt es sich bei der Polymerisation dieser Phosphoranimine um keine etablierte Methode: nicht alle lassen sich gut polymerisieren¹⁰² und die erhaltenen Molekulargewichte sind meist recht niedrig.

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, nicht-polymerisationsfähige Monomere zu synthetisieren, indem gleich drei Substituenten „fest“ angebunden werden. ALLCOCK et al. beschrieben etwa 1996¹⁰³ den Einsatz von $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P=N–SiMe}_3$ als Abbruchreagenz für die kationische Polymerisation. In dieser Arbeit findet $\text{Ph}_3\text{P=N–SiMe}_3$ **33** für diesen Zweck eine Anwendung und wird darüber hinaus auch als Modellreagenz für die Synthese von Copolymeren und zur mechanistischen Untersuchung des kationischen Wachstums der Polyphosphazenkette eingesetzt.

Verschiedene substituierte Phosphoranimine – solche, die theoretisch polymerisationsfähig sein sollten und solche mit Dreifachsubstitution – wurden in dieser Arbeit dargestellt und werden im Folgenden beschrieben. Ein Teil dieser Synthesen hat nicht zur Zufriedenheit funktioniert. An dieser Stelle sollen trotzdem auch diese Experimente beschrieben werden, um nachfolgenden Arbeiten diese Ergebnisse als Anhaltspunkte mitzugeben.

Chloro-bis-trifluorethoxy-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin 19

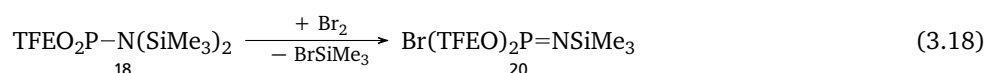
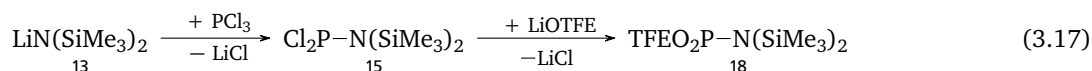
Die Syntheseroute nach NEILSON und WISIAN-NEILSON⁹⁰ für dieses Monomer baut auf der Synthese von $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 2 auf. Nach dem ersten Schritt, der Synthese des Chlorphosphazans $\text{Cl}_2\text{P}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 15, wird dieses mit 2 Äquivalenten $\text{LiOCH}_2\text{CF}_3$ umgesetzt und in einem weiteren Schritt mit SO_2Cl_2 zum Phosphoranimin oxidiert (siehe hierzu die unter Abschnitt 16.2.1 auf Seite 210 beschriebene Synthese.).



Die erste Stufe gelang wie gewohnt problemlos, die Derivatisierung mit $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OLi}$ allerdings führte nicht zu einem eindeutigen Ergebnis, auch die Oxidation mit SO_2Cl_2 brachte nicht mehr Klarheit. Neben der Bildung von nicht identifizierten Nebenprodukten gelang deren destillative Trennung untereinander sowie vom enthaltenen Lösungsmittel nicht. Der Ansatz wurde verworfen und mit Br als Abgangsgruppe in modifizierter Weise wiederholt.

Bromo-bis-trifluorethoxy-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin 20

In Analogie zu weiteren Arbeiten von NEILSON und WISIAN-NEILSON⁹⁰ wurde die Abgangsgruppe im Trifluorethoxy-substituierten Phosphoranimin von Cl zu Br geändert.



Wie in der oben beschriebenen Synthese des Chlor-Homologen bestehen die ersten beiden Stufen in der Synthese des Chlorphosphazans und des Trifluorethoxy-substituierten Phosphazans. Das aus Schritt 2 erhaltene Reaktionsgemisch wurde über eine Schlenkfritte filtriert und i. Vak. fraktioniert destilliert. Die Zwischenstufe 18 konnte zwar in geringen Ausbeuten erhalten werden, die destillative Trennung gestaltete sich aber auch hier als schwierig. Die nachfolgende Oxidation des Phosphazans mit elementarem Brom wurde in Toluol als Lösungsmittel zunächst unter Kühlung im Salzeisbad geführt und wird bei RT noch eine Stunde geführt.

Die anschließende fraktionierte Destillation führte leider auch in diesem Fall nicht zur Isolation des Bromophosphoranimins 20, dieser Ansatz wurde daher ebenfalls verworfen.

Bromo-dimethyl-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin 22

Die gleichen Autoren beschreiben die Synthese von Phosphoraniminen,^{90,104} deren „fest“ angebundene Seitengruppen direkt P-C-gebunden sind. Diese Phosphoranimine werden thermisch polymerisiert und tragen $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ und $-\text{SiMe}_3$ als Abgangsgruppen. Interessant ist hier die direkte Anbindung der Seitengruppen ohne Heteroatom, da vor diesem Hintergrund $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ wie die Halogensubstituenten als Abgangsgruppe betrachtet werden kann – wenn auch unter bei der thermischen Reaktion drastischeren Bedingungen.

Anstelle der Synthese von substituierten Phosphoraniminen mit Trifluorethoxy-Seitengruppen, lag nun der Fokus auf polymerisierbaren Monomeren mit P-C-gebundenen Seitengruppen. Das einfachste Beispiel ist $\text{BrMe}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3$ 22, das wie die vorhergehenden Beispiele in einer mehrstufigen Synthese hergestellt wurde. Der erste Schritt bestand auch hier in der Synthese des Chlorphosphazans 21, das anschließend mit dem Grignardreagenz MeMgBr zum Dimethylphosphazan 22 glatt umgesetzt wurde, wie die entsprechenden ^{31}P -NMR-Spektren zeigen. Im letzten Schritt gelang die Oxidation mit Br_2 zum Phosphoranimin 22, das Produkt konnte in sehr zufriedenstellenden Ausbeuten erhalten werden und stellt

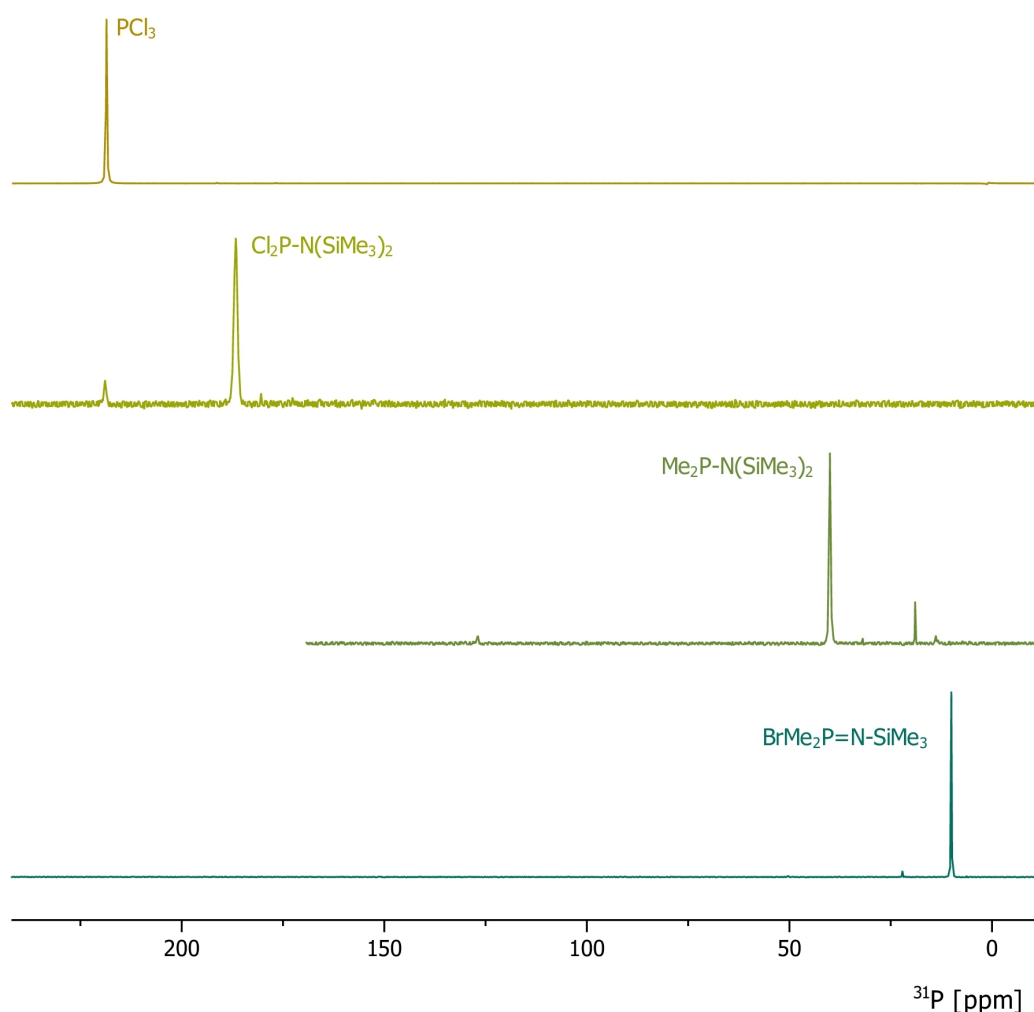
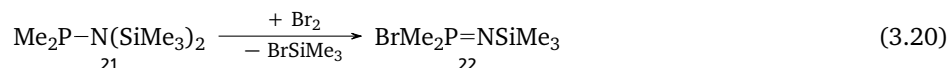
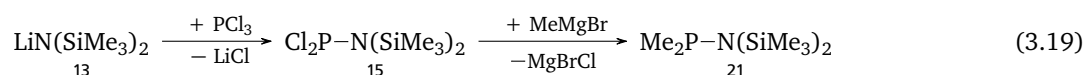


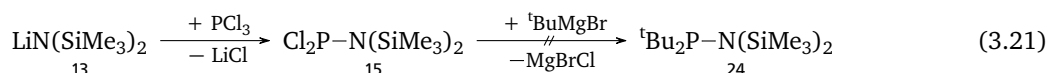
Abbildung 3.5.: ^{31}P -NMR-spektroskopische Verfolgung der Synthese von $\text{BrMe}_2\text{PNSiMe}_3$ 22. In einem ersten Schritt erfolgt die Umsetzung von PCl_3 4 (oben) mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ 13 zum Zwischenprodukt $\text{Cl}_2\text{P}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 15 (Mitte oben), das in einer anschließenden Umsetzung mit MeMgBr zum Dimethylphosphazan (Mitte unten) derivatisiert und schließlich mit Br_2 zum Phosphoranimin $\text{BrMe}_2\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 22 (unten) oxidiert wird.

Chloro-bis-^tbutyl-phosphoranimin 23

Die Synthese des Chloro-bis-^tbutyl-phosphoranimins **23** wurde entsprechend der Synthese der Dimethyl-Variante **22** versucht. Darüber hinaus fanden noch zwei weitere Routen eine Anwendung angewendet, die unter (2) und (3) beschrieben werden.

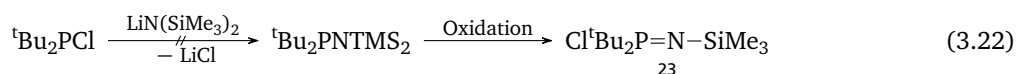
Syntheseroute 1: Einführung der ^tBu-Gruppen in der Phosphazan-Vorstufe In der ersten Stufe dieser Syntheseroute wird analog zur Synthese des Trichlorphosphoranimins 2 das Dichlorophosphazan $\text{Cl}_2\text{P}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 15 gebildet. Durch Umsetzung mit dem Grignarreagenz ^tBuMgBr werden in der nachfolgenden zweiten Stufe die ^tButyl-substituenten

eingeführt.^{105,106} Leider zeigen weder die Zwischenuntersuchung während der Umsetzung noch die Kontrolle nach 24 h per ³¹P-NMR-Spektroskopie eindeutig eine erfolgreiche Umsetzung.



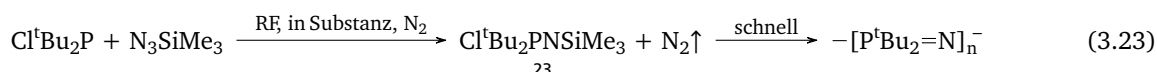
Die Oxidation zum Phosphoranimin mit Br_2 , SO_2Cl_2 oder einem anderen Halogenierungsmittel wird daher direkt verworfen.

Syntheseroute 2: Phosphoraniminsynthese über ein PCl_3 -Analogon In der zweiten Route wird wie bei 27 ein PCl_3 -Analogon mit ^tBu -Substituenten als Edukt eingesetzt, das entsprechend der Synthese von $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 2 mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ 13 zum Di(*tert*-butyl)-phosphazan umgesetzt wird. Die weitere Umsetzung zum Phosphoranimin entspricht der Synthese des Trichlorphosphoranimins 2.



Im Gegensatz zur Synthese des Monomeren **2** gelingt allerdings mit $t\text{Bu}_2\text{PCl}$ die Umsetzung zur Phosphazenvorstufe nicht, auch diese Route wird daher nicht weiter verfolgt.

Syntheseroute 3: Direktsynthese über die Umsetzung mit Trimethylsilylazid Ein gänzlich verschiedener Ansatz besteht in der Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{PCl}$ mit Trimethylsilylazid N_3SiMe_3 :



Ein charakteristisches Merkmal der Umsetzung mit Aziden ist die Freisetzung von elementarem Stickstoff N_2 bei Hitzeeinwirkung. Alle Umsetzungen sollten mit besonderer Vorsicht vorgenommen werden, um sie unter kontrollierten Bedingungen durchführen zu können. In diesem Fall wurde die Umsetzung zunächst in der Kälte vorgenommen und die Reaktionstemperatur im Anschluss sukzessive bis auf 80°C erhöht. In der Kälte ist keine Gasentwicklung und auch kein sonstiges Zeichen einer ablaufenden Umsetzung zu erkennen, bei erhöhten Temperaturen wird die bis dahin farblose und niedrigviskose Reaktionsmischung gelb, zunehmend viskos und schließlich sogar hart und spröde. Abb. 3.6 auf Seite 37 zeigt die erhaltenen polymertypischen Spektren.

Dieses unerwartete Verhalten spricht für eine vorzeitige Polymerisation. Der Feststoff löst sich nicht in Toluol, dafür aber sehr gut in dem polaren Lösungsmittel CH_2Cl_2 und lässt sich aus Hexan fällen. Das gelbe, filmbildende (Poly-)Phosphazen kann quantitativ erhalten werden. Diese Syntheseroute wird allerdings nicht weiter verfolgt, da sie offensichtlich keinen Zugang zu kontrollierbar polymerisierbarem Chloro-di-^tbutyl-phosphoranimin bildet.

Bromo-bis-ethylhexyl-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin 27

Vor dem Hintergrund der erfolgreichen Synthese des Dimethyl-phosphoranimins **22** wurde die Synthese eines sterisch anspruchsvolleren Bis-ethylhexyl-phosphoranimins versucht. Dieses verspricht nach der Polymerisation bedingt durch die Seitengruppen eine im Vergleich zum entsprechenden Poly-dimethyl-phosphazen verringerte Kristallinität sowie eine bessere Löslichkeit.

Die Synthese des Bis-ethylhexyl-phosphoranimins **27** ist auf verschiedenen Wegen möglich, zwei verschiedene Routen sind in dieser Arbeit angewendet worden und werden im Folgenden beschrieben.

Syntheseroute 1: Analog der Synthese des Bromo-dimethyl-phosphoranimins 22

(siehe Abschnitt 3.2.2 auf Seite 34)

Die erste Route entspricht in ihrer Herangehensweise der bereits für das Bromo-dimethyl-phosphoranimin 22 beschriebenen Stufenfolge, ist so allerdings noch nicht literaturbekannt. Ebenso wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, wird zunächst der Precursor $\text{Cl}_2\text{P}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 15 gebildet, der mit EtHexMgBr zum Bis-ethylhexyl-phosphazan quantitativ umgesetzt wird.

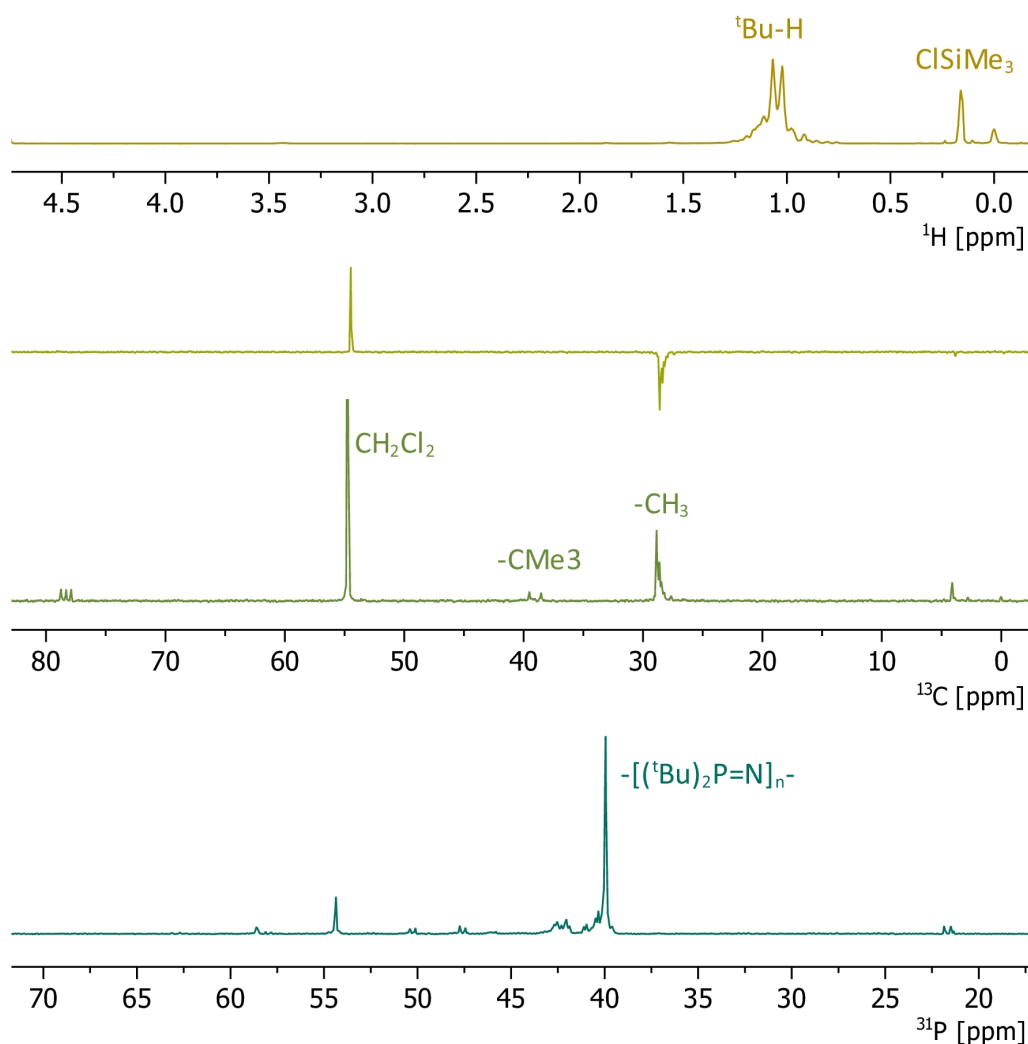


Abbildung 3.6.: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren der Autopolymerisation von $\text{Cl}^t\text{Bu}_2\text{PNSiMe}_3$ 23 während dessen Synthese aus $\text{Cl}^t\text{Bu}_2\text{P}$ und N_3SiMe_3 . Im ^{31}P -NMR ist ein typisches Spektrum für ein Polyphosphazen mit einer Kettenlänge von etwa 50 Wiederholungseinheiten zu sehen mit den typischen Aufspaltungsmustern für die Endgruppen. Das Polymersignal für die ketteninneren Phosphoratome liegt bei 40 ppm, was mit der direkten P–C-Bindung korreliert. Zum Vergleich: Im PDCP 3 liegt das Polyphosphazensignal im ^{31}P -NMR bei -17 ppm, in Polyphosphazenen mit O-gebundenen Seitengruppen zwischen -5 und -8 ppm, in Polyphosphazenen mit N-gebundenen Seitengruppen zwischen 3 und 10 ppm. Im ^{13}C -NMR ist ein recht starkes Signal für die CH_3 -Gruppen zu finden, dasjenige für das tertiäre C-Atom ist durch den benachbarten Phosphor zum Dublett aufgespalten.

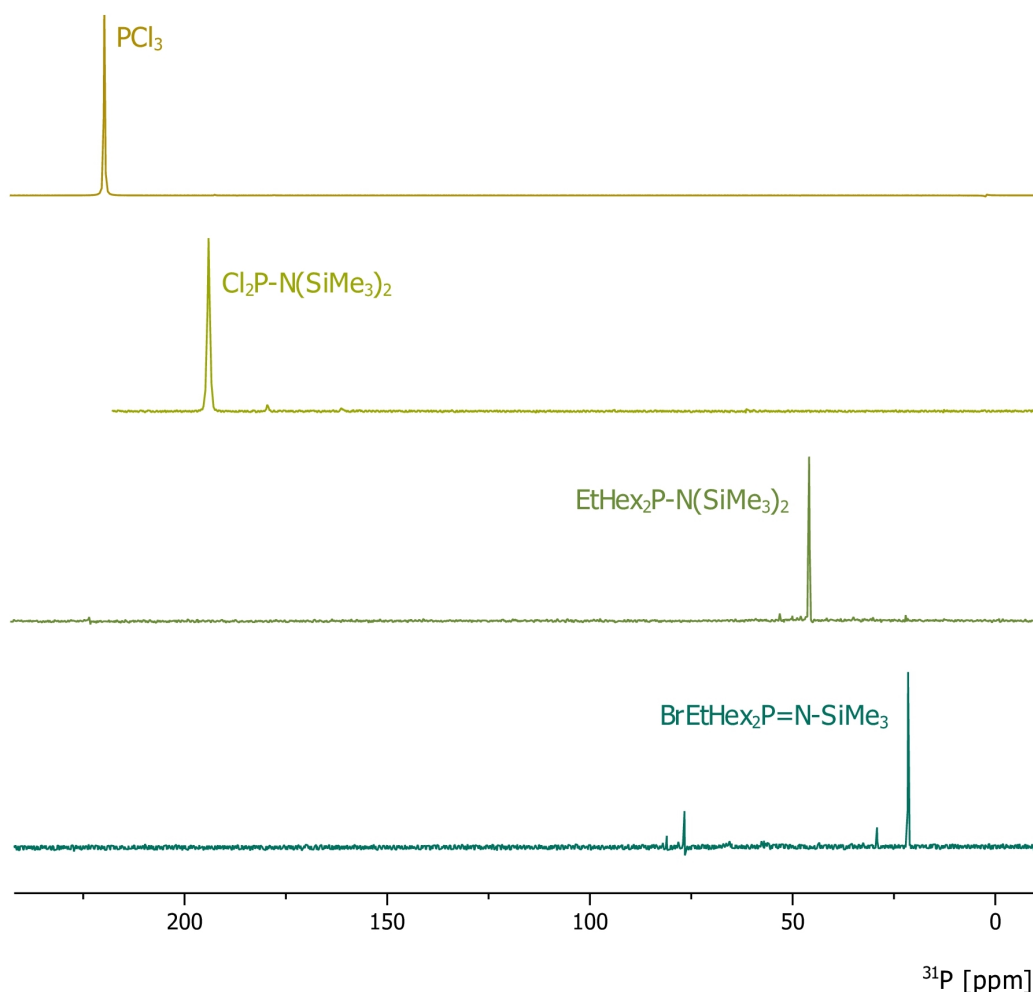
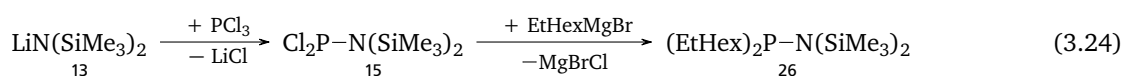


Abbildung 3.7.: ^{31}P -NMR-spektroskopische Verfolgung der Synthese von $\text{BrEtHex}_2\text{PNSiMe}_3$ 27. In einem ersten Schritt erfolgt die Umsetzung von PCl_3 4 (oben) mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ 13 zum Zwischenprodukt $\text{Cl}_2\text{P}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 15 (Mitte oben), das in einer anschließenden Umsetzung mit EtHexMgBr zum Di-ethylhexyl-phosphazan (Mitte unten) derivatisiert und schließlich mit Br_2 zum Phosphoranimin $\text{BrEtHex}_2\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 27 (unten) oxidiert wird.



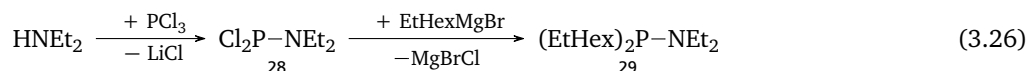
Die abschließende Bildung des Phosphoranimins $\text{BrEtHex}_2\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 27 gelingt durch langsame und tropfenweise Zugabe von einem Äquivalent elementarem Brom unter starker Kühlung. Das Produkt kann durch fraktionierte Destillation rein und in zufriedenstellenden Ausbeuten erhalten werden.



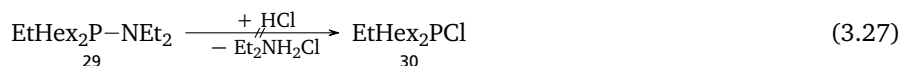
Syntheseroute 2: Einführung der Ethylhexyl-Seitengruppen bereits in der P(III)-Vorstufe

Die Einführung der Ethylhexyl-Seitengruppen fand in der zweiten Syntheseroute bereits in der P(III)-Vorstufe statt. Hierzu wurde zunächst in zwei Stufen ein PCl_3 -Analogon mit Ethylhexyl-Substituenten dargestellt, das anschließend entsprechend der Chloro-Phosphoranimin-Synthese 2 mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ 13 zum Diethylhexyl-phosphazan 29 umgesetzt werden sollte.

Die Umsetzung des Diethylamins mit PCl_3 verlief glatt und in sehr guten Ausbeuten. Auch die nachfolgende Einführung der EtHex-Substituenten gelang nahezu quantitativ.



Die anschließende Umsetzung mit HCl führte allerdings nicht zum gewünschten EtHex₂PCl 30.



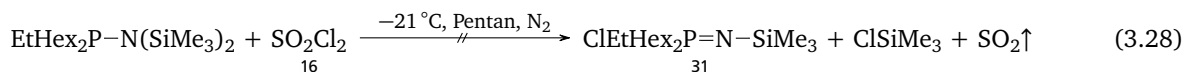
In Anbetracht dessen, dass die erste Syntheseroute zuverlässig funktionierte, wurde an dieser zweiten Route nicht weiter geforscht.

Chloro-bis-ethylhexyl-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin 31

Die Syntheseroute des Phosphoranimins 31 entspricht der ersten der eben für die Bromvariante beschriebenen. Sie unterscheidet sich von dieser über das verwendete Oxidationsmittel zum P(V).

a) Oxidation mit SO₂Cl₂ 16

Die Oxidation mit SO₂Cl₂ des Bis(ethylhexyl)-phosphazans gelang leider nicht. Zwar konnte die Bildung eines Niederschlags beobachtet werden, die ³¹P-NMR-Untersuchungen zeigten allerdings keine Signale im erwarteten Bereich zwischen 0-30 ppm. Dieses Ergebnis bestätigte sich in mehreren Wiederholungsversuchen, weshalb eine alternative Oxidation mit C₂Cl₆¹⁰⁷ versucht wurde.



b) Oxidation mit C₂Cl₆ 32

Die Umsetzung mit C₂Cl₆ 32 verläuft ähnlich zu der Umsetzung mit SO₂Cl₂ unter Kühlung, auch ist die Bildung eines Niederschlags zu beobachten. Auch hier kann aber weder in der Lösung, noch im Niederschlag im erwarteten ³¹P-NMR-Bereich ein Signal für das Produkt 31 festgestellt werden. Die Syntheseversuche für die Chlorovariante des Bis-ethylhexyl-phosphoranimins wurden damit eingestellt.



3.2.3 Ein nicht-polymerisationsfähiges Phosphoranimin: Triphenyl-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin

Phosphoranimine werden in einer PCl₅-initiierten kationischen Polykondensationsreaktion in die entsprechenden Polyphosphazene überführt. Es ist hierbei eine weit verbreitete Ansicht in der Literatur (allerdings war das zum Ende der praktischen Phase dieser Arbeit noch nicht definitiv bestätigt), dass das Wachstum auf beiden Seiten der Ketten ablaufen kann⁶³ und beide Kettenenden über die Symmetrie der wachsenden Kette gleichberechtigt weiteres Monomer anlagern können. Während der Polymerisation des Phosphoranimins entsteht aus jeweils einer bisher N- bzw. P-terminal gebundenen Abgangsgruppe ein niedermolekulares Abspaltprodukt. Die Anwesenheit beider Gruppen ist zwingende Voraussetzung dafür, dass ein Phosphoranimin auf diese Weise polymerisieren kann. Ein Phosphoranimin, das lediglich N-ständig eine Abgangsgruppe, wie etwa die Trimethylsilyl-Einheit trägt, wäre in der Lage, initiiert zu werden, nicht jedoch selbst zu polymerisieren. Derartige Phosphoranimine können als Endgruppenmonomere bezeichnet werden. (siehe hierzu auch Abschnitt 4.2.3 auf Seite 52)

Die Zugabe von polymerisierbarem Monomer (zum Beispiel Cl₃P=N-SiMe₃ 2) zu einem auf diese Weise initiierten Endgruppenmonomer führt nun definitiv zu einer einseitig wachsenden Kette, deren aktives Ende dem der normalen Polymerisation von Cl₃P=N-SiMe₃ 2 entspricht, das passive Ende ist mit dem Endgruppenmonomer funktionalisiert. Nach dem Abschluss der Polymerisation besteht die Option, dieses noch lebende Ende ebenfalls mit dem Endgruppenmonomer umzusetzen und auf diese Weise ein beidseitig endfunktionalisiertes Polyphosphazene zu erhalten. In sofern die Theorie des beidseitigen Wachstums (auch für lange Ketten) zutrifft, sollte auch ein herkömmliches PDCP 3 durch eine Umsetzung mit dem Endgruppenmonomer in das beidseitig endfunktionalisierte Polyphosphazene überführt werden können.

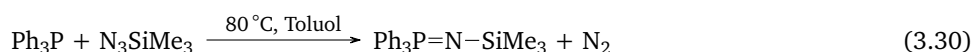
Ein als Endgruppenmonomer einsetzbares Phosphoranimin unterliegt bestimmten Kriterien für den Aufbau. Wesentlich ist neben dem Vorhandensein einer N-ständigen Abgangsgruppe auch die Abwesenheit einer solchen am Phosphor. Die dort anwesenden Substituenten sollten möglichst stabil gebunden und nicht unter den Bedingungen der kationischen

Polymerisation abstrahierbar sein. In der Literatur findet sich hierfür beispielsweise $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$, ein Trifluor-ethoxy-substituiertes Phosphoranimin.¹⁰³ Heteroatom-angebundene Substituenten wie $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ neigen allerdings zu einer gewissen Instabilität¹⁰⁸ gegenüber anderen ebenso verknüpfenden Seitengruppen.

Der Fokus für die Verwendung solcher Endgruppenmonomere liegt in dieser Arbeit daher auf Phosphoraniminen, deren P-ständige Substituenten stabil angebunden sind und keine Angriffsfläche für eine weitere nicht erwünschte Substitution oder gar Polymerisation bieten. Derartige Phosphoranimine sind weniger im Umfeld der Polyphosphazene, sondern vielmehr in der anorganischen Komplexchemie von Übergangsmetallen zu finden. Sie finden dort Anwendung als Liganden, beispielsweise für Rh(I)- und Tc(I)-Komplexe.¹⁰⁹

Allen diesen stabil P-substituierten und ligandfähigen Phosphoraniminen ist die direkte P-C-Anknüpfung der Seitengruppen gemein. Ihre Synthese unterscheidet sich deutlich von denen der polymerisierbaren Monomerbausteine wie $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 2. Die direkte Übertragung der für dieses Monomer entwickelten Syntheseroute ist nicht möglich, gelingt auf anderem Weg aber deutlich leichter: nicht-polymerisierbare Phosphoranimine können durch eine direkte Oxidation der entsprechenden Phosphane mit Trimethylsilylazid N_3SiMe_3 34 dargestellt werden.

Ein typischer Vertreter ist das dreifach phenylsubstituierte Phosphoranimin $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 33. Die direkte Oxidation des Triphenyl-Phosphans Ph_3P 35 mit Trimethylsilylazid N_3SiMe_3 34 liefert $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 33 in sehr guten Ausbeuten.



Triebkraft der Reaktion ist die Bildung von elementarem Stickstoff, der im Verlauf der Reaktion entweicht. Die beiden Reaktanden werden zunächst äquimolar bei RT gerührt und die Temperatur langsam auf 80 °C erhöht. Diese Vorsichtsmaßnahme ist der Freisetzung des Stickstoffes geschuldet, die nach Möglichkeit nicht konzertiert, sondern langsam erfolgen sollte. Nach der Zugabe eines weiteren Äquivalents N_3SiMe_3 34 wird die Reaktion über Nacht fortgesetzt. $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 33 wird nach dem Entfernen des Lösungsmittels und einer Umkristallisation aus Toluol in einer sehr guten Ausbeute von über 90 % erhalten. Im Gegensatz zu $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 2 ist $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 33 keine farblose Flüssigkeit, sondern ein gut kristallisierender, elfenbeinfarbener Feststoff. Auch in Bezug auf die Lagerstabilität ist ein deutlicher Unterschied festzustellen. $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 33 kann bei RT und unter Laborbedingungen nahezu unbegrenzt aufbewahrt werden, wenn die Lagerung unter Schutzgas erfolgt.

Zusammenfassung

Neben der optimierten und reproduzierbar in sehr guten Ausbeuten angewandten Synthese des literaturbekannten Trichloro-phosphoranimins 2, das als Edukt für viele der hier beschriebenen Synthesen Einsatz fand, wurde auch die Synthese anderer substituierter Phosphoranimine versucht, die zum Teil auch in guten Ausbeuten erhalten werden konnten.

Erste Untersuchungen befassten sich mit dem von NEILSON und WISIAN-NEILSON beschriebenen Chloro-bis-trifluorethoxy-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin 19, sowie dessen Br-Analoga 20, deren Synthese in dieser Arbeit allerdings nicht gelang. Demgegenüber konnte das ebenfalls von NEILSON und WISIAN-NEILSON⁹⁰ beschriebene Bromodimethyl-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin 22 quantitativ gewonnen werden. Dieses zeichnet sich im Vergleich zum Chloro-bis-trifluorethoxy-Monomer durch die direkt P-C-angebundenen Methyl-Seitengruppen aus, die daher gegenüber nucleophiler Substitution und Hydrolyse beständig gebunden sind.

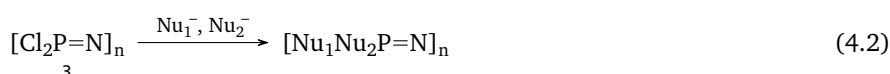
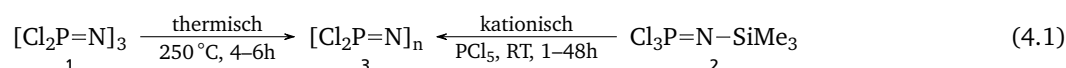
Vor diesem Hintergrund wurde die Synthese zweier weiterer bisher nicht bekannter Phosphoranimine versucht, die sterisch anspruchsvollere Alkyl-Seitengruppen tragen: Chloro-bis-^tbutyl-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin 23 sowie Bromobis-ethylhexyl-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin 27. Für beide wurde sowohl die von NEILSON und WISIAN-NEILSON für das Dimethylphosphoranimin beschriebene Synthesemethode, als auch weitere Routen untersucht. Dabei zeigte es sich, dass die Umsetzung der Dichloro-phosphazan-Vorstufe mit ^tBuMgBr nicht, die mit EtHexMgBr aber sehr erfolgreich war. Auch die direkte Umsetzung von ^tBu₂PCL mit LiN(SiMe₃)₂ 13 führt nicht zur erwarteten Zwischenstufe ^tBu₂P-N(SiMe₃)₂. Sehr interessant in diesem Zusammenhang ist die Umsetzung von ^tBu₂PCL mit N_3SiMe_3 , die nicht wie erwartet zum Phosphoranimin verläuft, sondern in situ polymerisiert.

Bedeutende Abgangsgruppen für kationisch polymerisierbare Phosphoranimine sind Br und Cl, sowie SiMe₃, die als (Cl,Br)-SiMe₃ während der Polymerisation isoliert werden können. Die Oxidation der Phosphazan-Stufe zum Phosphoranimin wurde daher mit Br₂, SO₂Cl₂ und C₂Cl₆ versucht. Alle drei werden in der Literatur zu diesem Zweck eingesetzt, sind jedoch nicht alle für die verschiedenen Vorstufen anwendbar. Sehr gut geeignet scheint Br₂, während die Oxidation mit SO₂Cl₂ nur für das Standardmonomer 2 zuverlässig funktioniert.

Ausgesprochen gut und in sehr guten Ausbeuten gelingt die Synthese des Triphenyl-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimins 33. Im Gegensatz zur Synthese des Bis-^tbutyl-Monomeren 23 ist das dreifach-Phenyl-substituierte Monomer nicht in der Lage zu polymerisieren und kann daher in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden.

4 Polymerisation

Der synthetische Zugang zu Polyphosphazenen kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Als besonders zuverlässig und reproduzierbar herausgestellt haben sich zwei Darstellungsmethoden. Dies ist zum einen die „klassische“ thermische Synthese aus dem cyclischen Trimer $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ **1** und zum anderen die PCl_5 -initiierte Polymerisation von Phosphoraniminen wie $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ **2**. Beide Wege, egal ob sie von einer trimeren oder einer monomeren Phosphazenen-Verbindung ausgehen, führen zunächst zum instabilen Vorläuferpolymer Polydichlorophosphazenen $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_n$ **3**, dessen Chlorsubstituenten sehr leicht durch verschiedene Nucleophile ausgetauscht werden können. Im Anschluss an die Synthese von $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_n$ **3** erfolgt daher eine gezielte polymeranaloge Substitution mit einem oder mehreren Nucleophilen, die sowohl die Empfindlichkeit des Polymers senken, als auch die gewünschten Eigenschaften des Polyphosphazens wesentlich beeinflussen.



Die Modifizierung der Eigenschaften kann darüber hinaus aber auch über die Variation verschiedener Parameter geschehen. Die Substituenten steuern Bereiche wie die Löslichkeit in bestimmten Medien,¹¹⁰ die Empfindlichkeit gegenüber unterschiedlichen äußeren Einflüssen wie der UV-Strahlung⁶³ oder etwa dem Abbauverhalten bzw. der Stabilität bei einer Verwendung als medizinischem Produkt.^{111,112} Doch ganz wesentlich für die Einstellung der Eigenschaften sind etwa auch die Kettenlänge, die Polydispersität oder der Grad an Verzweigungen. Diese Charakteristika sind nur während der Polymerisation beziehungsweise über die Wahl der Polymerisationsmethode variierbar.^{102,113-120}

Die Trimerpolymerisation verläuft ausgesprochen robust bei hohen Temperaturen und Drücken. Diese sind notwendig, da das cyclische Trimer $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ **1** bei RT und unter Umgebungsbedingungen nur eine sehr geringe Reaktivität zeigt. Diese äußert sich beispielsweise in einer wenig ausgeprägten Empfindlichkeit gegenüber einem nucleophilen Angriff durch Luftfeuchtigkeit.

$[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ **1** wird in geschlossenen Systemen bei Temperaturen zwischen 250 und 270 °C polymerisiert, in denen sich dank der Sublimationsfähigkeit des Trimeren **1** erhöhte Drücke aufbauen. Die erhaltenen Polymere sind im Allgemeinen sehr hochmolekular ($\overline{M}_n = 10^5$ – 10^6 g mol⁻¹) bei hohen Polydispersitäten.

Die PCl_5 -initiierte Polymerisation der Phosphoranimine, allen voran $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ **2**, ist empfindlicher, verläuft allerdings bereits bei RT und unter Atmosphärendruck. Auf diese Weise gewonnenes PDCP **3** liegt in Bezug auf das maximal erzielbare Molekulargewicht ein bis zwei Größenordnungen unter dem auf thermischem Weg aus dem Trimer erhaltenen bei bis zu $\overline{M}_n = 10^5$ g mol⁻¹. Wesentlicher Vorteil der Phosphoraniminpolymerisation ist deren feine Regulierbarkeit und gezielte Variation der erzielbaren mittleren Molekulargewichte, die im Falle des Trimeren **1** nicht möglich sind.

Die verschiedenen synthetischen Zugänge zu den Polyphosphazenen erlauben ein breites Spektrum von einigen wenigen bis hin zu mehreren tausend Wiederholungseinheiten. Abb. 4.1 auf Seite 42 vergleicht die ³¹P-NMR-Spektren von Oligo- und Polydichlorophosphazenen mit 1–3 (Oligomerensynthese), 10–1000 (PCl_5 -initiierte Polymerisation) sowie etwa 10 000 Wiederholungseinheiten (thermische Trimerpolymerisation).

4.1 Thermische ringöffnende Polymerisation von $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$

Die von STOKES in ihren Grundzügen gefundene Umsetzung ist Grundlage für den zur Zeit stärksten Zweig der Polyphosphazensynthese.¹¹³⁻¹¹⁵ In den seit der Publikation von STOKES vergangenen über 100 Jahren hat sich durch umfangreiche Untersuchungen der Eduktsynthese, der Polymerisation, aber auch der Handhabung oder der elektronischen Eigenschaften viel Wissen um die Synthesebedingungen und die Möglichkeiten der Beeinflussung entwickelt, um definiertere, lösliche Substanzen zu erhalten.

STOKES untersuchte Ende des 19. Jahrhunderts die niedermolekularen cyclischen Chlorophosphazene mit 3–7 Wiederholungseinheiten und stellte bei seinen Versuchen zum thermischen Verhalten fest, dass Ring-Ring- und Ring-Kette-Gleichgewichte auftreten.⁶⁶ Oberhalb von 250 °C liegen diese Gleichgewichte auf der Seite der Polymere, unterhalb dieser Temperatur sowie oberhalb von 350 °C auf der Seite der Oligomeren.¹²¹ Die Umsetzungen von STOKES führten in allen Fällen zu quervernetztem Polymer. Mittlerweile ist bekannt, dass verschiedene Parameter zu diesen Vernetzungen führen. Die Polymerisation des cyclischen Trimeren **1** führt bei geringen Umsätzen zu linearem $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_n$ **3**. Bereits oberhalb von 35 % steigt die Wahrscheinlichkeit von Vernetzungsreaktionen deutlich an und führt dann in der Regel zu unlöslichen Polyphosphazenen-Gelen (siehe auch Abb. 4.2 auf Seite 43).

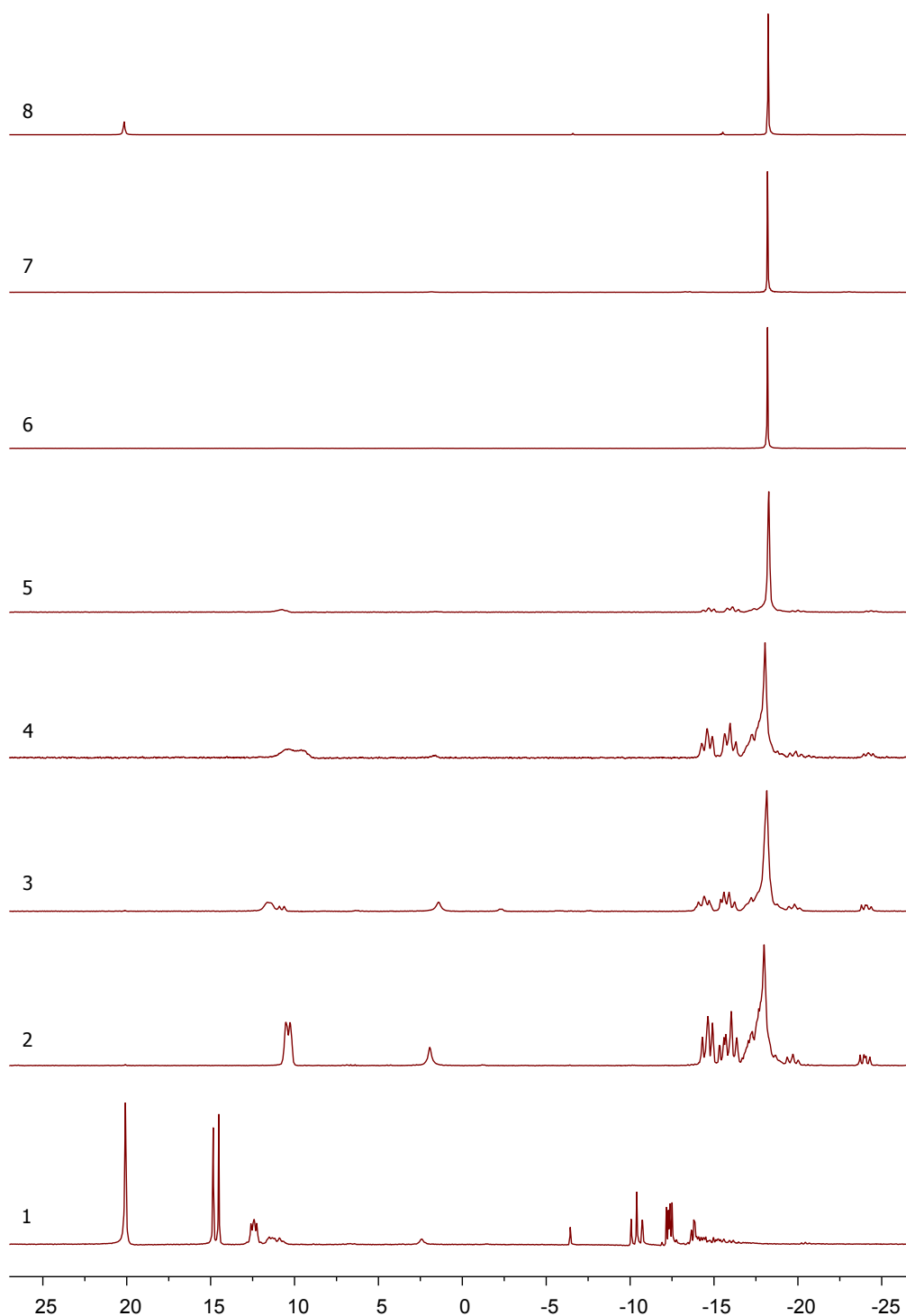


Abbildung 4.1.: Das Molekulargewicht von PDPC $[\text{Cl}(\text{Cl}_2\text{PN})_n\text{PCl}_3]^+\text{X}^-$ 3 lässt sich über mehrere Größenordnungen variieren. Kurze Oligomere mit 1–3 Wiederholungseinheiten **1** entstehen neben den cyclischen Oligomeren bei der Umsetzung von PCl_5 mit NH_4Cl (siehe auch Abb.3.2 auf Seite 28). Die PCl_5 -initiierte Polymerisation erlaubt die Synthese kettenlängendefinierter Polyphosphazene in einem Bereich zwischen 10^3 und 10^5 g mol^{-1} ($10 \leq n \leq 700$) (**2-6**). Gegenion ist in beiden Fällen PCl_6^- . Die thermische ringöffnende Polymerisation des cyclischen Trimeren **1** (**7-8**) führt unter deutlich weniger kontrollierbaren Bedingungen zu Molekulargewichten um 10^6 g mol^{-1} ($n \approx 10^4$), das Gegenion ist in diesem Fall Cl^- .



Abbildung 4.2.: Vernetztes Polymer, die thermische Polymerisation wurde bis zu hohen Umsätzen geführt, wodurch als unerwünschte Nebenreaktion Vernetzungen einsetzten und zur Gelbildung führten.

Die Polymerisation von $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ 1 reagiert darüber hinaus sehr empfindlich auf Verunreinigungen.¹¹³ Diese können auf verschiedene Weisen in die Polymerisation eingreifen, sie beschleunigen oder verlangsamen, eine Vernetzung fördern oder verhindern, das Molekulargewicht noch weiter erhöhen oder die Polymerisation bei kleinen Polymerisationsgraden stoppen. Solche Verunreinigungen sind zum Beispiel schon geringe Mengen anderer cyclischer Oligomere, Hydrolyseprodukte des Trimeren 1 oder absichtlich zugesetzte Verbindungen.

SOHN et al.¹¹⁵ untersuchten vor dem Hintergrund der durch den niedrigen Umsatz bedingten geringen Ausbeuten und der schwierigen Beeinflussung des Molekulargewichtes die Wirkung von AlCl_3 in variierenden Mengen. Dabei stellten sie fest, dass die Zugabe von AlCl_3 in Mengen bis 10 Gew.% zu einem nahezu quantitativen Umsatz des Trimeren und zu praktisch unvernetztem, niedermolekularem $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_n$ mit $\bar{M}_n = 10^4 - 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ führte.

MAGILL et al.¹²² befassten sich mit dem Einfluss von Amidosulfonsäure und *p*-Toluolsulfonsäure auf den Polymerisationsprozess. Sie erhielten zwar recht hohe Molekulargewichte um 10^6 g mol^{-1} , gleichzeitig aber auch sehr breite Verteilungen bis zu PDIs von über 23. Darüber hinaus beschäftigten sie sich auch mit der Wirkung von Wasser und stellten fest, dass dies je nach Menge die Bildung linearer Polyphosphazene fördern oder bei zu hohen Konzentrationen zu Vernetzungen führen kann. Dabei wirke ihrer Ansicht nach Wasser nicht als Katalysator, sondern als Promotor: den eigentlichen Katalysator stelle das aus der Hydrolyse der P-Cl-Bindung entstehende HCl dar.

JENNINGER et al.⁸⁶ berichten in einem Patent, dass der Zusatz von fluoriertem Tetramer $[\text{F}_2\text{P}=\text{N}]_4$ 12 das erzielbare mittlere Molekulargewicht \bar{M}_n des Polydichlorophosphazens $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_n$ um ein bis zwei Größenordnungen erhöhe. Das entsprechende Tetramer $[\text{F}_2\text{P}=\text{N}]_4$ 12 lässt sich gut aus $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_4$ 8 durch Umsetzung mit NaF gewinnen, dabei ist allerdings die äußerst leichte Flüchtigkeit des fluorierten Tetramers zu beachten (siehe auch Abschnitt 3.1.2 auf Seite 29).

Sehr ausführlich beschreiben ALLCOCK, GARDENER und SMELTZ¹²³ ihre Beobachtungen zur thermischen Trimerpolymerisation und die Einflüsse von PCl_5 , H_2O und HCl. Ausgehend von der schlechten Reproduzierbarkeit der thermischen Polymerisation auch in Abhängigkeit der Herkunft des Trimeren, dessen Reinigung und Vorbereitung diskutieren und überprüfen sie die möglichen Einflussgrößen. Von wesentlicher Bedeutung ist hierbei, dass sie sämtliche Umsetzungen mit ein und demselben Batch durchführen, den sie einmal gereinigt und dann unter Schutzgas gelagert haben. Viele Reaktionen führen sie parallel aus, um möglichst gleiche Bedingungen zu haben.

Von besonderem Interesse ist hier die intensive Aufarbeitung des Trimeren. Wie bereits HAGNAUER¹¹³ berichtete, müsse das Trimer hochrein vorliegen, um Vernetzungsreaktionen zu vermeiden. Daneben beschreibt auch er die starke Abhängigkeit des Polymerisationsverhaltens von der Quelle und der Art der Aufarbeitung des Trimeren. ALLCOCK et al.¹²³ führen hierzu eine sehr strenge Aufreinigung ein: Sie sublimieren das Trimer zunächst bei 50°C und 0.7 mm, kristallisieren zweifach aus Hexan um, trocknen das erhaltene Trimer für 15 h im Hochvakuum und sublimieren erneut bei 50°C und 0.7 mm. Für die Umsetzungen mit H_2O sublimieren sie sogar noch ein weiteres Mal. Auch die verwendeten Glasgefäße werden äußerst gründlich gereinigt, nach dem Befüllen zugeschmolzen und alle Polymerisationsversuche in einem entsprechenden Ofen mit integriertem Bewegungsmotor für die Ampullen durchgeführt. Die Umsetzungen und anschließenden Aufreinigungen erfolgen dabei stets unter enormem apparativem Aufwand und dem Versuch, möglichst alle Schritte unter Ausschluss der Atmosphäre durchzuführen.

Bei diesen Untersuchungen stellten sie fest, dass hochreines Trimer, das absolut keine Verunreinigungen oder Hydrolyseprodukte mehr enthält, wider Erwarten nicht ausgesprochen gut reagiert, sondern im Gegenteil außerordentlich reaktionsträge ist. Selbst bei 250 °C kann es mehrere Wochen dauern, bis überhaupt eine Polymerisation einsetzt. Daneben verläuft interessanterweise die Polymerisation von Trimer, das nach der gleichen Vorbehandlung einen bis wenige Tage der Atmosphäre ausgesetzt war, äußerst schnell und gut.

Als schwierig zeigt sich aber auch bei diesen Untersuchungen die Klärung der Frage, zu welchem Zeitpunkt der Polymerisation eine Vernetzung einsetzt. ALLCOCK et al. untersuchten daher die Zusammenhänge zwischen der Polymerisationszeit bei 250 °C, dem prozentualen Umsatz, der Polymerausbeute (bzw. dem Auftreten niedermolekularer Produkte) sowie dem Polymerisationsgrad. Dabei fanden sie, dass bei allen Polymerisationen entweder Trimer oder Hochpolymer mit etwa 10 000 Wiederholungseinheiten erhalten werden kann, während kürzere Ketten nicht zu detektieren sind. Sie folgerten daraus, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Initiation zu sein scheint, die Polymerisation dagegen mit großer Geschwindigkeit ablaufe. Auch sie stellen fest, dass ab einem gewissen Umsatz Vernetzungen eintreten, die vermutlich wesentlich durch die Verdickung des Reaktionsansatzes und der zunehmenden Unbeweglichkeit der Polymermoleküle resultiert.

PCl_5 als Ausgangsmaterial der Trimersynthese (vgl. Abschnitt 3.1.1 auf Seite 26) inhibiert die Trimerpolymerisation. Dabei ist sicher, dass die Reaktion mit PCl_5 unter Ausbildung von $\text{PCl}_4^+ \text{PCl}_6^-$ zur Ringspaltung führt. Viel PCl_5 verhindert die Polymerisation, wenig PCl_5 führt zur Bildung sehr kurzer Ketten mit einem Polymerisationsgrad von etwa 30, die Zugabe von PCl_5 zum Hochpolymer $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_{10\,000}$ führt zur Kettenspaltung. Besonders diese Beobachtung könnte einen Grund für die beobachteten Polymerisationsschwierigkeiten unterschiedlicher Trimerfraktionen darstellen (verschiedene Quellen, verschiedene Fraktionen).

Auch mit der Rolle von Wasser in der Trimerpolymerisation befassten sie sich. Sie bemerkten, dass Anteile von weniger als 0.1 mol% die Umsetzungsgeschwindigkeit erhöhen, während mehr als 0.2 mol% sie verlangsamen und mehr als 1 mol% in der Regel zu Vernetzungsreaktionen führen.

4.1.1 Mechanismus der thermischen Trimer-Polymerisation

ALLCOCK et al. widmeten sich auch dem zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus, den sie zunächst im radikalischen oder ionischen Bereich vermuten.¹²³ Eine Beeinflussung durch UV-Strahlung können sie nach entsprechenden Versuchen ausschließen, auch lassen sich in ESR-Untersuchungen keine Radikale identifizieren. Einen ionischen Mechanismus diskutieren sie an, kommen allerdings zu dem Schluss, dass der tatsächliche Mechanismus weitaus komplexer sein müsse und dass Wasser eine zentrale Rolle dabei spiele. Eine damit sehr harmonische Beobachtung beschrieben Allcock et al. bereits einige Jahre zuvor¹²⁴ in Bezug auf die Polymerisation von cyclischem Trimer, das mit Schwefelsäure gereinigt wurde: dieses polymerisierte außerordentlich gut. Sie folgerten aus beidem, dass *Spuren* von Wasser und Säure nicht wie bis dato sicher geglaubt, die Polymerisation stören, sondern im Gegenteil sogar einen positiven Einfluss aufweisen würden.

Auch MANNERS et al.¹²⁵ befassten sich mit dem Mechanismus der thermischen ringöffnenden Polymerisation des Trimeren. Sie postulieren einen ersten Schritt, in dem durch die thermische Abstraktion eines Chlorid-Substituenten eine kationische Zwischenstufe gebildet wird. Vom diesem Kation aus wird nun ein weiteres Trimermolekül unter Öffnung der Ringstruktur elektrophil angegriffen. Das Kettenwachstum propagiert durch weitere ringöffnende Anbindung von $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ 1 und endet mit sehr hochmolekularem $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_n$ 3. Laut ALLCOCK et al.¹²³ ist hierbei die Initiation, also die Abstraktion des Cl-Substituenten, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, das Kettenwachstum verläuft im Anschluss äußerst zügig.

Generell gibt es verschiedene Wege, diese Abstraktion zu induzieren. Eine besteht wie beschrieben in der Zufuhr von thermischer Energie. Eine weitere Möglichkeit ist der Einfluss von Lewis-Säuren, die über die Anlagerung der Chloridionen die Abstraktion fördern.¹²⁵ Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, das entstehende Kation zu stabilisieren. Dies kann über elektronenreiche Stickstoffbasen geschehen.^{126,127} STEINER et al. beschreiben sogar die sechsfache Koordination eines $\text{P}_3\text{N}_3^{6+}$ -Kations durch DMAP.¹²⁸ Für die Bildung der kationischen Zwischenstufe in der thermischen Polymerisation spricht auch der drastische Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit in der Trimerschmelze.¹²⁹

Die thermische Polymerisation des Trimeren 1 ohne Katalysatoren oder Promotoren erlaubt kaum einen Einfluss auf die erzielbaren mittleren Molekulargewicht sowie die Polydispersität. Möglichkeiten ergeben sich bei dieser Reaktionsführung ausschließlich in der Variation der Reaktionsdauer. In der Literatur wird die Polymerisation häufig in zugeschmolzenen Ampullen in Reaktionsöfen mit Wippe durchgeführt, bei der die stetige Durchmischung über die externe Bewegung sichergestellt ist. Die Kontrolle des Reaktionsfortschrittes und damit die Abschätzung, wann der Abbruch der Reaktion angebracht ist, gelingt über die visuelle Verfolgung des Viskositätsverlaufes.

In dieser Arbeit lag der Fokus auf der Gewinnung von Polyphosphazenen mit definierter und gezielt einstellbarer Struktur. Beide Anforderungen sind über den thermischen Weg nur schlecht zu erreichen, sehr gut aber über die kationische Polymerisation des Phosphoranimins $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 2. Allerdings sollten zwei Faktoren ebenso berücksichtigt werden: der Einfluss des höheren Molekulargewichtes im Bereich von 10^6 g mol^{-1} auf das makroskopische Verhalten der resul-

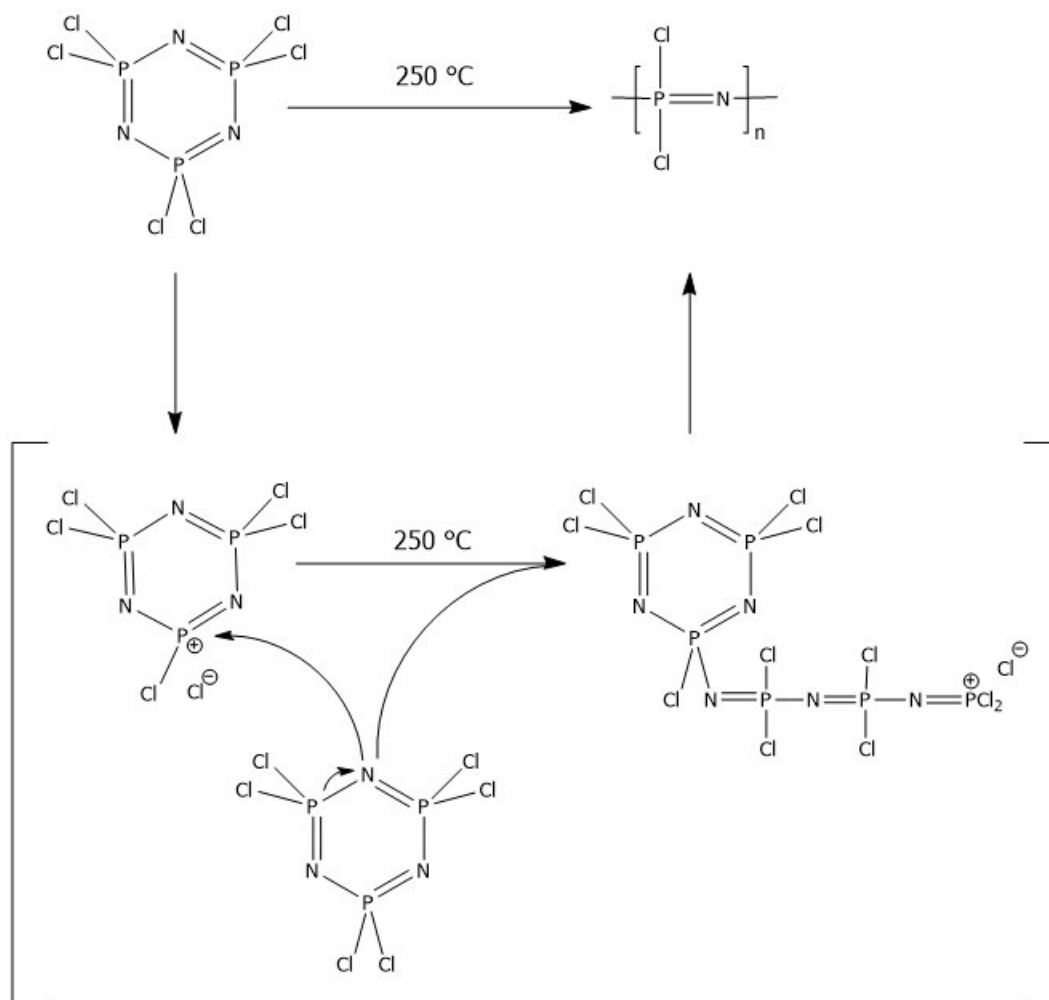


Abbildung 4.3.: Vermuteter Mechanismus der thermischen ringöffnenden Polymerisation des cyclischen Trimeren $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ 1.¹²⁵ In einem ersten Schritt erfolgt demnach die Bildung einer kationischen Zwischenstufe durch die thermisch bedingte Abstraktion eines Chlorid-Substituenten. Vom Kation aus wird nun ein weiteres Trimermolekül unter Öffnung der Ringstruktur elektrophil angegriffen. Das Kettenwachstum propagiert durch weitere ringöffnende Anbindung von $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ 1 und endet mit sehr hochmolekularem $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_n$ 3. Die Polymerisation sollte nicht bis zu einem vollständigen Trimerumsatz geführt werden, da sonst die Gefahr von intermolekularen Vernetzungen stark steigt.

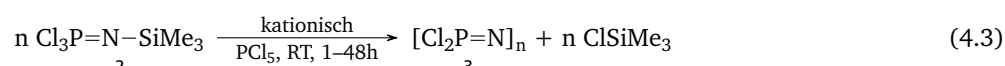
tierenden Polyphosphazene sowie die Kenntnis der Polymerisationsverhaltens des Trimeren, um hier einen Vergleich zur kationischen Polymerisation zu haben.

Die thermische Polymerisation des Trimeren wurde grundsätzlich nahezu unverändert durchgeführt, die Optimierung der Synthese ist derzeit Thema einer eigenen Forschungsarbeit. Zur Polymerisation wird ein Schlenkrohr, das gründlich gereinigt und ausgeheizt wurde, zu etwa einem Drittel mit frisch sublimiertem Trimer gefüllt, ein Magnetrührei zugegeben und das Rohr evakuiert und geschlossen. Bei der Temperierung muss auf eine gleichmäßige Temperaturzufuhr und den Ausgleich der Temperaturspitzen während der Umsetzung geachtet werden. Um Vernetzungsreaktionen zu vermeiden, werden die Polymerisationen stets nach 3.5–6 h abgebrochen, das verbliebene Trimer (evtl. auch Tetramer) kann durch Sublimation entfernt und für weitere Polymerisationen eingesetzt werden. Auf diese Weise gewonnenes PDCP 3 ist hochviskos, transparent und zeigt eine leichte hellbraune Färbung. Die Identifikation mittels ^{31}P -NMR zeigt ein klares Singulett bei -16.4 ppm (siehe die oberen Spektren in Abb. 4.1 auf Seite 42). Analog zu den auf kationischem Weg gewonnenen PDCP-Proben wurden auch diese polymeranalog derivatisiert (siehe Kapitel 6 auf Seite 65).

4.2 Kontrollierte kationische Polymerisation von $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$

Bereits 1995, als die thermische Polymerisation des Trimeren noch den einzigen Weg zu noch dazu sehr hochmolekularen Polyphosphazenen darstellte, versuchten sich SOHN et al.¹¹⁵ an der Synthese „kurzer“ Polyphosphazene im Bereich von $\bar{M}_w = 10^4$ – 10^5 g mol^{-1} durch Zugabe von einigen wenigen Gew. % AlCl_3 . Im gleichen Jahr berichteten MANNERS und ALLCOCK¹¹⁶ über eine neue ionische Methode zur Raumtemperatursynthese von PDCP verbunden mit der bis dato nicht möglichen Kontrolle des Molekulargewichtes. Anlass der Suche nach einer neuen Syntheseroute waren neben den nur geringen Möglichkeiten, die erhaltenen mittleren Molekulargewichte zu beeinflussen, die bei der thermischen Trimerpolymerisation notwendigen sehr hohen Temperaturen. Die Grundlagen für diese Arbeiten wurden allerdings bereits in der 1960er Jahren von MORAN¹³⁰ sowie BECKE-GOEHRING und FLUCK^{72,74,76,79,131} gelegt, die bereits damals die kürzestmöglichen Spezies dieser Polymerisationsmethode beschrieben (siehe auch Abschnitt 3.1.1 auf Seite 26). MORAN setzte hierzu cyclisches Trimer und Tetramer mit PCl_5 um, BECKE-GOEHRING und FLUCK gingen den Weg über die Trimersynthese aus PCl_5 und NH_4Cl , variierten die Anteile der beiden Edukte und isolierten die einzelnen Spezies. Aus dieser Zeit stammen auch besonders von FLUCK die ersten systematischen ^{31}P -NMR-Untersuchungen der Phosphazene.¹³¹

Diese neue Polymerisationsmethode ist in den Anfängen noch nicht allzu gut steuerbar,¹¹⁶ die erhaltenen Verteilungen sind oft noch sehr breit. Ausführliche Studien der verschiedenen Parameter^{102,117–120} führen schließlich dazu, dass sich die Methode der PCl_5 -initiierten Polymerisation von $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 2 neben der thermischen Polymerisation etablieren kann. Mit ihr werden zwar lediglich um ein bis zwei Größenordnungen kleinere \bar{M} erhalten, jedoch ist die Kettenlänge zwischen einigen wenigen und bis zu 1000 Wiederholungseinheiten leicht variierbar. Darüber hinaus können die Polymerisationen bei Umgebungstemperatur durchgeführt werden, Vernetzungen finden nicht statt und die Abtrennung von verbliebenem Trimer entfällt.



WANG¹²⁰ veröffentlicht schließlich 2004 eine von ihm entwickelte Eintopfsynthese, in der er die Synthese des Monomers sowie dessen Polymerisation ohne weitere Aufarbeitung vereint. Die von ihm beschriebenen Ergebnisse in Bezug auf die erhaltenen Molekulargewichte und die Vereinfachung der Synthese sind recht gut, jedoch ist das Ergebnis durch die fehlende quantitative Kontrolle der einzelnen Schritte nur grob steuerbar, für gezielte Synthesen mit wirklich definierten PDIs empfiehlt sich weiterhin die klassische mehrstufige Synthese mit getrennten Prozessen für das Monomer und die Polymerisation.

4.2.1 Mechanismus der kationischen Polymerisation

In den ersten Syntheseversuchen von MANNERS und ALLCOCK¹¹⁶ setzten sie reines Trichloro-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 2 mit verschiedenen Mengen an PCl_5 um und erhielten nach jeweils 24 h Zweiphasengemische aus zwei klaren farblosen Phasen. Die obere und beweglichere bestand hauptsächlich aus ClSiMe_3 . Die untere viskosere Phase, das reine Polydichlorophosphazene, zeigte nach der Umsetzung mit $\text{NaOCH}_2\text{CF}_3$ ein \bar{M} um 10^5 g mol^{-1} mit einem PDI von 1,8. Zwar gelang die Synthese von Polyphosphazenen mit niedrigeren Molekulargewichten, die erhaltenen Polymere wiesen jedoch eine hohe Polydispersität verbunden mit einer ausgeprägten Multimodalität in den GPC-Ergebnissen auf. Weitere Untersuchungen wurden daher in CH_2Cl_2 vorgenommen, um eine gute Durchmischung sowie eine dauerhafte Löslichkeit zu gewährleisten. Diese Vorgehensweise war erfolgreich, die Variation des Monomer-Initiator-Verhältnisses führte direkt zu einer Änderung des erhaltenen \bar{M} bei gleichzeitig sehr niedrigen PDIs um 1.04. Darüber hinaus konnten die Autoren auch zeigen, dass es möglich ist, nach der vollständigen Polymerisation einer ersten Monomerdosis eine nachträglich zugegebene zweite Dosis aufwachsen zu lassen. Parallel zu diesen Untersuchungen polymerisierten sie auf

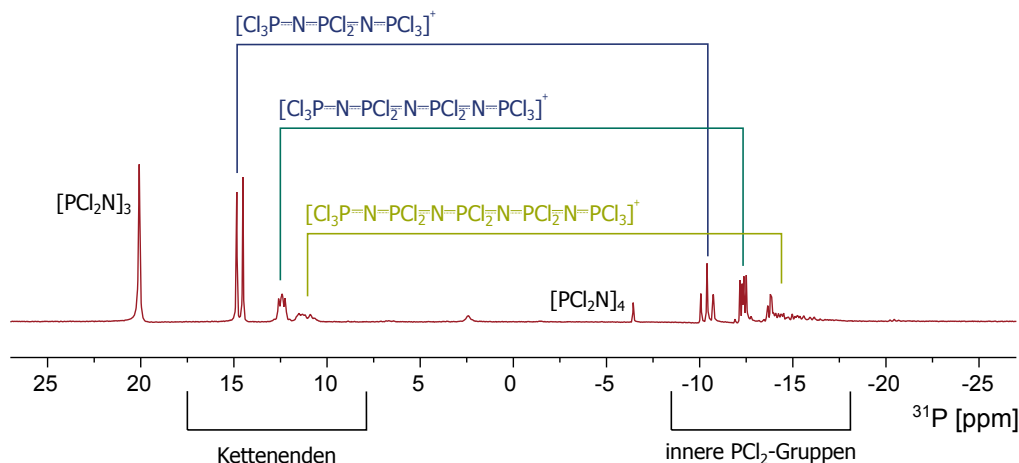


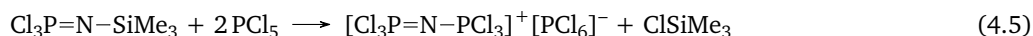
Abbildung 4.4.: ^{31}P -NMR-Spektrum der Oligomerensynthese nach SCHENK. Die offenkettigen Phosphazeniumsalze entsprechen exakt den ersten wachsenden Gliedern der Phosphoraniminpolymerisation. Neben den Singulettresonanzen des Trimeren $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ 1 sowie des Tetrameren $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_4$ 8 erscheinen die einzelnen Resonanzen der Phosphorspezies in den typischen Aufspaltungsmustern. Die endständigen PCl_3 -Gruppen zeigen chemische Verschiebungen im tieffeldverschobenen Bereich relativ zum ^{31}P -NMR-Standard H_3PO_4 , die ketteninneren Glieder liegen hingegen im hochfeldverschobenen Bereich.

die gleiche Weise auch ein weiteres Phosphoranimin, $\text{Cl}_2\text{PhP}=\text{N}-\text{SiMe}_3$,^{102,118} und erhielten auch das daraus resultierende Polymer mit einem \overline{M} um 10^5 g mol^{-1} und einem PDI von 1.4. Diese Syntheseroute für PDGP war dennoch noch nicht ausgereift, die Schwachstelle lag in der Synthese des Monomeren 2 aus PCl_5 und $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (siehe hierzu auch Abschnitt 3.2.1 auf Seite 31), die das Monomer nur in geringen Ausbeuten mit ClNSiMe_3 als Beiprodukt lieferte, das bei unvollständiger Abtrennung die Polymerisation inhibierte. Es dauerte bis 2002, bis MANNERS et al.⁹⁸ mit einer alternativen Syntheseroute für $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 2 den Grundstein für eine zuverlässige Synthese mit sehr guten Ausbeuten sowohl in der Monomersynthese, als auch in der PCl_5 -initiierten Polymerisation legten.

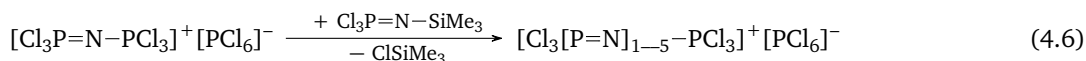
In der Literatur^{118,132} wird dem Wachstumsprozess der PCl_5 -initiierten Polymerisation ein kationischer Mechanismus zugrunde gelegt, der pro wachsender Kette zwei Moleküle PCl_5 benötigt.¹¹⁶ Grundlage für diese Annahme ist die Beobachtung, dass die erhaltenen Molekulargewichte immer etwa doppelt so hoch ausfallen, wie es durch eine mögliche Initiierung durch nur ein PCl_5 zu erwarten wäre. Die Struktur des Phosphorpentachlorids lässt sich in Lösung (ähnlich wie im Festkörper) in Form von Ionen beschreiben, in der Gasphase liegen isolierte PCl_5 -Moleküle vor.⁶⁰



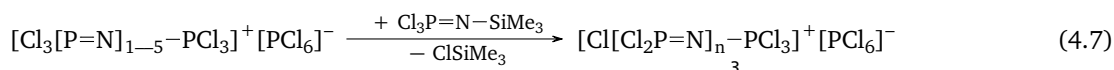
Auf dieser Basis ergibt sich für die Initiierung eines Monomermoleküls $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 2 durch PCl_5 eine ebenfalls ionische Formulierung, die auch durch entsprechende ^{31}P -NMR-Messungen eindeutig bestätigt wird.



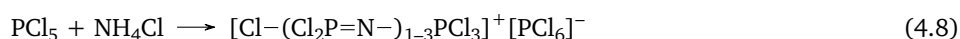
Die Umsetzung mit weiterem Monomer $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 2 führt zunächst zu kurzen offenkettigen Oligomeren (Abb. 4.4 zeigt das ^{31}P -NMR für diese kurzkettigen Phosphazeniumsalze):



und schließlich zu Polydichlorophosphazen PDGP 3.



Diese ersten oligomeren offenkettigen Phosphazeniumpolymeren sind identisch mit jenen, die bei der Trimersynthese während der Umsetzung von PCl_5 mit NH_4Cl entstehen, und die bereits in den 1960er Jahren beschrieben wurden^{72,74,76,79,131} (siehe auch Abschnitt 3.1.1 auf Seite 26 und Abb. 4.4 auf Seite 47).



Die Endgruppen der Oligomere zeigen chemische Verschiebungen im tieffeldverschobenen Bereich relativ zum ^{31}P -NMR-Standard H_3PO_4 um 12.5 ppm, die ketteninneren Glieder liegen hingegen im hochfeldverschobenen Bereich um -15 ppm. Dabei ist zunehmend eine Drift der ketteninneren PCl_2 -Einheiten hin zu der für das Hochpolymer PDGP typischen Verschiebung bei -17 ppm beobachtbar (vgl. auch Abb. 4.1). Das Vorliegen des PCl_6^- -Ions bestätigt sich in allen Proben im ^{31}P -NMR durch das Vorliegen eines Singulets bei -296 ppm.

Allcock et al.¹¹⁸ untersuchten 2001 ausführlich verschiedene Einflussfaktoren auf die Phosphoraninpolymerisation. Bis zu diesem Zeitpunkt galt Dichlormethan als ideales Lösungsmittel in Bezug auf die schnellstmögliche Polymerisation. Allerdings war es so, dass bis dato nur Monomer:Initiator-Verhältnisse im Bereich zwischen 20:1 und 50:1 untersucht wurden. Der Fokus der Untersuchungen lag 2001 allerdings auf der Synthese möglichst hochmolekularer Polyphosphazene mit M:I-Verhältnissen im Bereich von 100:1 bis 1000:1. Hier zeigte es sich, dass CH_2Cl_2 zwar in den Anfangsstadien der kurzen geladen Phosphazeniumsalze bis M:I 50:1 das ideale Lösungsmittel ist, mit steigender Kettenlänge allerdings Toluol die wesentlich besseren Eigenschaften aufweist.

Die Betrachtung der Reaktionskinetik zeigt, dass die Polymerisation nach einer Induktionsperiode einer Kinetik pseudo-erster Ordnung folgt. Für die Initiation, die Umsetzung des Monomers mit PCl_5 (siehe Gl. 4.5 auf Seite 47), kann die nachfolgende Gleichung geschrieben werden (k_i = Initiierungskonstante, M^+ = wachsende Polymerkette, M = Monomer, I = Initiator = $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ und BP = Beiprodukt).



$$v_i = -\frac{d[\text{M}]}{dt} = \frac{d[\text{M}^+]}{dt} = \frac{d[\text{BP}]}{dt} = k_i \cdot [\text{I}] \cdot [\text{M}] \quad (4.10)$$

Geschwindigkeitsbestimmend ist allerdings die erste Phase der Polymerisation, in der die initiierten Ketten wachsen und im verwendeten Lösungsmittel bedingt durch ihren ionischen Charakter unlöslich sind. Das ändert sich erst ab einer gewissen Kettenlänge (etwa 50 Wiederholungseinheiten), ab dem die nun insgesamt unpolaren Ketten wieder in Lösung gehen.



Formal handelt es sich bei der Polymerisation um eine Reaktion zweiter Ordnung. Die Konzentration an wachsenden Ketten ist jedoch konstant, die Polymerisation kann daher als Reaktion pseudo-erster Ordnung betrachtet werden (k_p = Polymerisationskonstante, $[\text{M}^+]$ entspricht der ursprünglichen Konzentration an Initiator I). Damit ergibt sich:

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_p \cdot [\text{M}^+] \cdot [\text{M}] = k_p \cdot [\text{I}] \cdot [\text{M}] \quad (4.12)$$

$$\frac{d[\text{M}]}{[\text{M}]} = -k_p \cdot [\text{I}] \cdot dt \quad (4.13)$$

$$\int_{[\text{M}_0]}^{[\text{M}]} \frac{1}{[\text{M}]} d[\text{M}] = -k_p \cdot [\text{I}] \cdot \int_0^t 1 dt \quad (4.14)$$

$$\ln \left[\frac{[\text{M}_0]}{[\text{M}]} \right] = k_p \cdot [\text{I}] \cdot t \quad (4.15)$$

Die Auftragung des $\ln([\text{M}_0] \cdot [\text{M}]^{-1})$ gegen die Zeit (siehe Abb. 4.5 auf Seite 49) bestätigt die zugrundeliegende Kinetik pseudo-erster Ordnung und veranschaulicht das in der Induktionsperiode vorliegende verzögerte Wachstum, das durch die Unlöslichkeit der wachsenden Ketten bedingt ist. Diese Unlöslichkeit zeigt sich nicht nur in Toluol, sondern auch in allen anderen getesteten Lösungsmitteln, auch in CH_2Cl_2 .¹¹⁸ Eine Alternative – die allerdings ausschließlich für sehr kurze Ketten geeignet ist, da lange Ketten unlöslich sind – ist die Umsetzung in ClSiMe_3 . Polymerisationen in diesem Bereich bis 50 Wiederholungseinheiten liegen ansonsten stets als heterogene Reaktionssysteme vor. Abbildung 4.6 auf Seite 50 zeigt den Verlauf für Polymerisationen mit einem $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3:\text{PCl}_5$ -Verhältnis von 350:1 (entsprechend 700 Wiederholungseinheiten pro Polymerkette) im Anfangsstadium.

ALLCOCK et al.¹¹⁸ befassten sich auch mit dem Einfluss der Konzentrationen an Monomer 2 und Initiator 5. Optimale Ergebnisse in Bezug auf hohe Molekulargewichte bei gleichzeitig niedrigen Polydispersitäten erhielten sie für ein Monomer: PCl_5 -Verhältnis von 350:1 und einer PCl_5 -Konzentration von 0.002 mol l^{-1} in Toluol. Bei deutlichen Abweichungen von diesen Werten (verdünnter oder konzentrierter) erhielten sie breitere Molekulargewichtsverteilungen. In dieser Arbeit wurde zunächst streng nach diesen Konzentrationsempfehlungen gearbeitet, schließlich jedoch eine gewisse Varianz

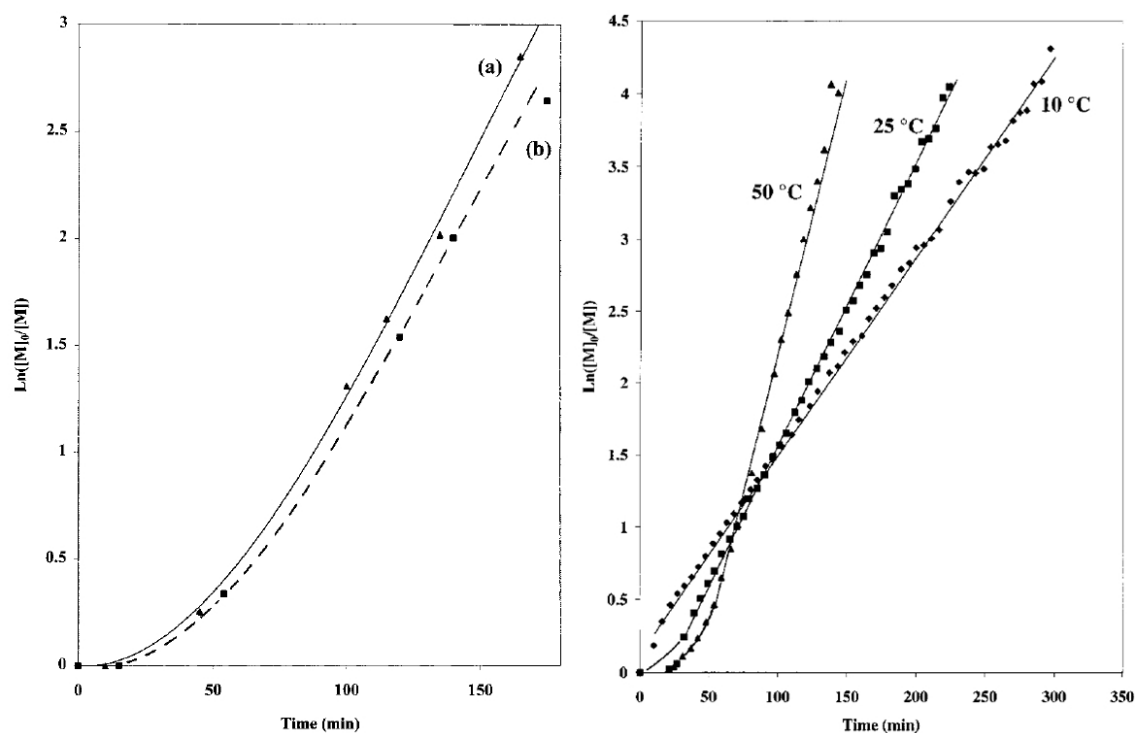


Abbildung 4.5.: Der PCl_5 -initiierten Polymerisation von Phosphoranminen liegt ein ionischer Wachstumsprozess zugrunde, der zu Beginn bedingt durch die zeitweise Unlöslichkeit der wachsenden Spezies eine Verzögerung erfährt. Nach der Induktionsperiode besteht ein linearer Zusammenhang, wie er für ionische Polymerisationen typisch ist. Die linke Auftragung zeigt den Vergleich zwischen den ermittelten Werten aus der ^{31}P -NMR-(a) und der ^1H -NMR-Untersuchung (b), die rechte Auftragung vergleicht den Polymerisationsverlauf bei unterschiedlichen Temperaturen (Reprinted with permission from *Macromolecules* **2001**, *34*, 748-754.¹¹⁸ Copyright 2001 American Chemical Society).

zugelassen, die sich von wenigen extremen Ausnahmen abgesehen nicht negativ auf die Ergebnisse auswirkte. Diese Varianz war vor allen Dingen bei den Synthesen anderer Monomer- PCl_5 -Verhältnisse gegeben.

Abb. 4.7 auf Seite 51 zeigt den Verlauf der Polymerisation eines Polyphosphazens mit einem Monomer: PCl_5 -Verhältnis von 1000:1. Mit fast dreimal so viel Monomer pro PCl_5 wie üblicherweise benötigt die Polymerisation auch deutlich länger. Nach der üblichen Reaktionszeit von 24 bis 48 h sind noch immer Reste an Monomer vorhanden, daneben entstehen geringe Mengen an Trimer, vermutlich direkt zu Beginn analog der Trimersynthese von BECKE-GOEHRING und FLUCK⁷² aus den kurzen offenkettigen Phosphazeniumsalzen. Nach insgesamt sechs Tagen ist die Polymerisation abgeschlossen und das Polymer kann als äußerst zähviskoses und somit sicher höhermolekulareres Polymer erhalten werden. Dieser Schluss bestätigt sich nach der Umsetzung mit $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OLi}$. Die GPC-Untersuchungen gegen PS wiesen auf ein Molekulargewicht in der Größenordnung $350\,000\text{ g mol}^{-1}$ hin, jedoch mit einer ungewohnt breiten Verteilung von 4.8. Vermutlich ist es so, dass es parallel zu der kontrollierten Polymerisation auch zu einer unkontrollierten thermischen Polymerisation kommt.

In Übereinstimmung mit den Arbeiten von WIEMHÖFER et al.,⁹⁹ der sich grundsätzlich an den Arbeiten von ALLCOCK orientierte, wird bei den hier beschriebenen Versuchen das Monomer in Toluol vorgelegt und die nötige Initiatormenge als toluolische Lösung schnell zugegeben, ALLCOCK et al. legten die Initiatorlösung vor. Nach der Zugabe des PCl_5 ist das Einsetzen der Polymerisation sofort durch die Trübung der Reaktionslösung beobachtbar (siehe auch Abb. 4.6), die Umsatzgeschwindigkeit kann durch leichte Temperaturzufuhr beschleunigt werden. Die Kontrolle des Reaktionsfortschrittes gelingt gut über die Beobachtung des ^{31}P -NMR-Verlaufes und ist in der Regel für kurze Ketten innerhalb weniger Stunden, für lange Ketten zwischen 500 und 1000 WE innerhalb mehrerer Tagen vollständig. Polydichlorophosphazen kann nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile rein und in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Als wesentlich hat sich die Notwendigkeit bestätigt,¹¹⁸ die Initiatorlösung stets frisch herzustellen. Die Beobachtung einer solchen toluolischen PCl_5 -Lösung über die Zeit zeigt, dass neben dem ^{31}P -NMR-Signal für PCl_5 bei -80 ppm ¹³³ sukzessive ein Signal bei 220 ppm wächst, das PCl_3 zugeordnet werden kann. Im ^1H -NMR-Spektrum finden sich darüber hinaus Signale, die auf eine Chlorierung des Toluols hinweisen. Dieser Prozess nimmt sowohl mit der Zeit, als auch mit höheren Lagertemperaturen zu. In dieser Arbeit wurde der Initiator PCl_5 daher nach der Aufreinigung durch Sublimation i. Vak. unter Schutzgas in Einzeldosen vorbereitet, die unter Schutzgas gelagert erst kurz vor der Verwendung in Toluol gelöst und entsprechend der nötigen Menge zur Monomerlösung zugegeben wurden.



Abbildung 4.6.: Visuelle Verfolgung des Verlaufs der PCl_5 -initiierten Polymerisation. Direkt nach der Zugabe der PCl_5 -Initiatorlösung liegt ein heterogenes System vor, die kurzen wachsenden Spezies sind in Toluol unlöslich. Ab einem DP von etwa 50 sind die wachsenden Ketten wieder in Toluol löslich, die Reaktionsmischung wird klar.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es sich bei der PCl_5 -initiierten Polymerisation von $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$ 2 um eine lebende Polymerisation handelt, da

- (a) die Polymerisationsgeschwindigkeit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung folgt,
- (b) sich über die Initiatormenge der zahlenmittlere Polymerisationsgrad beeinflussen lässt,
- (c) die Polymerkette auch mindestens 24 h nach der vollständigen Umsetzung noch aktiv bleibt, in dieser Zeit erfolgt kein Abbruch (nachdosiertes Monomer kann auch dann noch aufwachsen),
- (d) die Geschwindigkeitskonstante der Initiierung wesentlich größer, als die des eigentlichen Kettenwachstums ist, womit die initiierte Spezies bereits zu Beginn der Polymerisation quantitativ zur Verfügung steht.

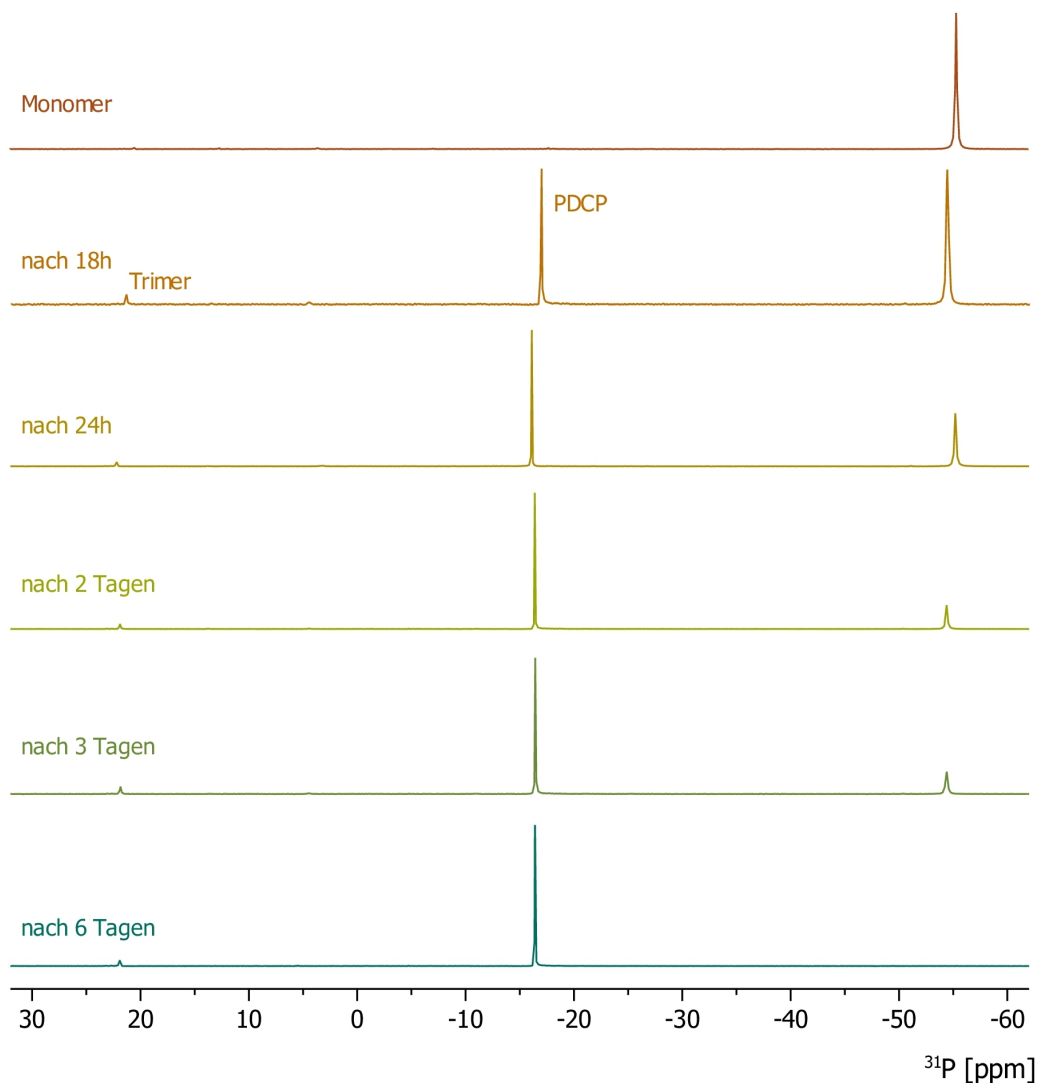
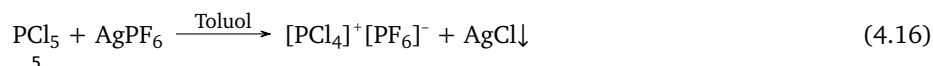


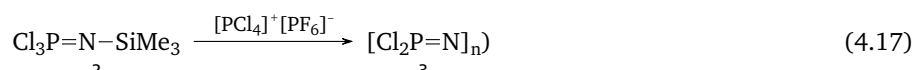
Abbildung 4.7.: Verlauf der Polymerisation eines Polyphosphazens mit einem Monomer: PCl_5 -Verhältnis von 1000:1. Mit fast dreimal so viel Monomer pro PCl_5 wie üblicherweise benötigt die Polymerisation statt zwei nun sechs Tage. Nach der üblichen Reaktionszeit von 24 bis 48 h sind noch immer Reste an Monomer vorhanden, daneben entstehen geringe Mengen an Trimer, vermutlich direkt zu Beginn analog der Trimersynthese von BECKE-GOEHRING und FLUCK⁷² aus den kurzen offenkettigen Phosphazenumsalzen. Nach insgesamt sechs Tagen ist die Polymerisation abgeschlossen und das Polymer kann als äußerst zähviskoses und somit sicher höhermolekulareres Polymer erhalten werden. Dieser Schluss bestätigt sich nach der Umsetzung mit $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OLi}$. Die GPC-Untersuchungen gegen PS wiesen auf ein Molekulargewicht in der Größenordnung $350.000 \text{ g mol}^{-1}$ hin, jedoch mit einer ungewohnt breiten Verteilung von 4.8. Vermutlich ist es so, dass es parallel zu der kontrollierten Polymerisation auch zu einer unkontrollierten thermischen Polymerisation kommt.

4.2.2 Studie: Polymerisation mit einem anderen Initiator?

Die Verwendung anderer Initiatorsysteme wird in der Literatur nur ansatzweise diskutiert.^{103,118} In einem einfachen Experiment wird auch in dieser Arbeit untersucht, ob ein modifiziertes Initiatorsystem in der Lage ist, das Monomer 2 zu initiieren und zum PDCP 3 zu polymerisieren. Hierzu wird PCl_5 5 in toluolischer Lösung vorgelegt und mit AgPF_6 äquimolar umgesetzt. AgCl als schwerlösliches Salz fällt aus und $[\text{PCl}_4]^+[\text{PF}_6]^-$ kann mit der überstehenden Lösung abgezogen werden.



$\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 2 wird ebenfalls als toluolische Lösung vorgelegt und mit der aus dem ersten Schritt erhaltenen $[\text{PCl}_4]^+[\text{PF}_6]^-$ -Lösung versetzt.



Unter identischen Reaktionsbedingungen wie bei der Polymerisation mit PCl_5 5 verläuft die Polymerisation quantitativ. Neben PDCP 3, das als Hauptprodukt entsteht, können auch cyclisches Trimer und Tetramer gefunden werden. Die eigentliche Struktur des Initiators mit einem $[\text{PCl}_4]^+$ -Kation und einem geeigneten Gegenion entspricht der Struktur von PCl_5 in Lösung, also dem bisher verwendeten Initiator. Es ist daher zu vermuten, dass auch das Reaktionsprodukt vergleichbar sein wird. Abb. 4.8 zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum des aus der Umsetzung erhaltenen PDCPs 3, das dem aus der „normalen“ Polymerisation entspricht. Ungewöhnlich allerdings ist, dass auch ein Anteil an Tetramer mit entsteht, der bei der Umsetzung mit reinem PCl_5 5 nicht beobachtet werden kann.

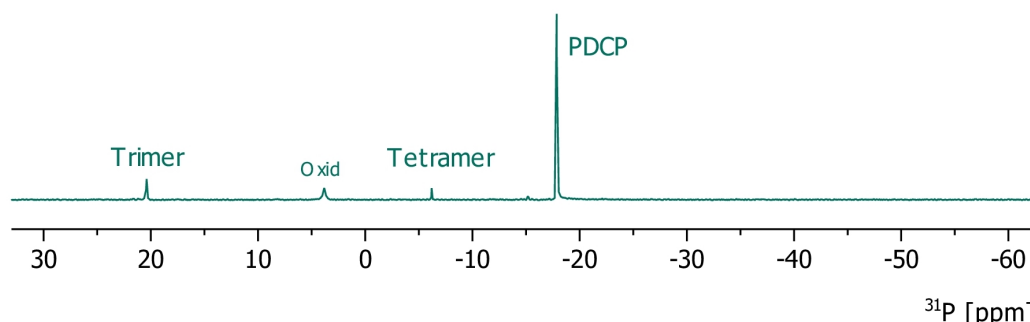
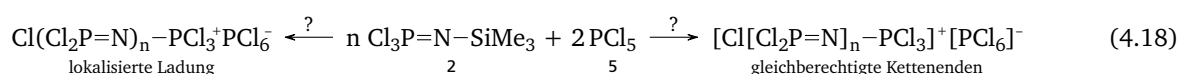


Abbildung 4.8.: PDCP 3, das durch Polymerisation mit $[\text{PCl}_4]^+[\text{PF}_6]^-$ gewonnen wurde. Neben dem als Hauptprodukt entstandenen PDCP 3 enthält die Produktmischung auch cyclisches Trimer und Tetramer. Das Singulett bei etwa 4 ppm entspricht einem Oxidationsprodukt, das während der NMR-Messung durch Spuren an Feuchtigkeit und Sauerstoff entstanden ist.

Grundsätzlich zeigt dieser Versuch, dass es möglich ist, das Phosphoranimin 2 auch mit einem anderen Initiator zu polymerisieren. Das erhaltene Ergebnis verbunden mit dem zusätzlichen Reaktionsschritt jedoch führt nicht zu einer dauerhaften Anwendung.

4.2.3 Studie: beidseitiges Wachstum und Absättigung des eingebauten Initiators?

Grundlage der kationischen Polymerisation der Phosphoranimine ist das Einbinden eines Moleküls PCl_5 als $-\text{PCl}_3^+$ in die wachsende Kette, während ein zweites als Gegenion PCl_6^- fungiert. Die wichtige Frage ist nun, ob die für das Wachstum notwendige positive Ladung an einem Kettenende lokalisiert ist, oder ob durch irgendeine Art der Delokalisation ein dynamisches System vorliegt, in dem beide Kettenenden gleichberechtigt wachsen und neues Monomer anlagern können.

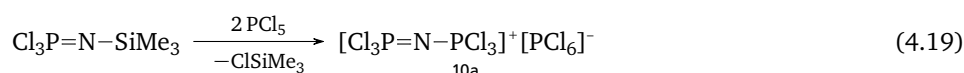


Ein erster Hinweis auf diese Delokalisation wird aus den ^{31}P -NMR-Aufnahmen der kurzkettigen Phosphazeniumsalze erhalten (siehe Abb. 3.2 in Abschnitt 3.1.1 auf Seite 28), die die niedermolekularen Homologen der Polyphosphazene darstellen. Diese Aufspaltungsmuster zeigen die Ununterscheidbarkeit der Kettenenden: für die kleinste Spezies,

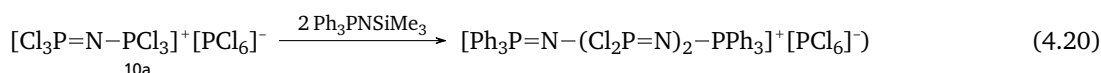
$[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3]^+$ können nur zwei Signale identifiziert werden, eines für die PCl_3 -Endgruppen bei etwa 15 ppm sowie eines für die ketteninnere PCl_2 -Gruppe bei etwa –11 ppm. Die Integrale der Signale verhalten sich dabei wie 2:1. Auch die beobachtbaren Multiplizitäten unterstreichen das Vorliegen einer symmetrischen Verbindung. Die endständigen PCl_3 -Gruppen sind über die PCl_2 -Gruppe zum Dublett aufgespalten, die PCl_2 -Gruppe über seine beiden identischen Nachbarn zum Triplet. Wären die Einfach- und Doppelbindungen lokalisiert, so müssten im ^{31}P -NMR andere Resonanzen und Aufspaltungsmuster auftreten.

Es stellt sich nun die Frage, ob dieser Schluss auch experimentell bestätigt werden kann. Um diese Theorie zu überprüfen, werden daher gezielt sehr kurze Oligophosphazene analog der in der Trimersynthese erhaltenen Phosphazaniumsalze (siehe Abschnitt 3.1.1 auf Seite 28) synthetisiert – nun allerdings durch Umsetzung des Phosphoranimins **2** mit PCl_5 – und diese mit dem nicht-polymerisationsfähigen Monomer $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ **33** (zur Synthese siehe auch Abschnitt 3.2.3 auf Seite 39) versetzt. Sollte die aus den ^{31}P -NMR-Untersuchungen abgeleitete Annahme stimmen, dass beide Enden gleichberechtigt wachsen können, dann muss die Anbindung an beiden Enden geschehen. Ist die Delokalisation allerdings doch nicht gegeben und das Wachstum damit nur einseitig möglich, wird das Triphenylphosphoranimin **33** nur einseitig anbinden.

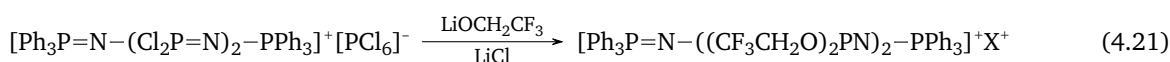
Im ersten Schritt wird $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$ bei RT mit zwei Äquivalenten PCl_5 umgesetzt und der Ansatz für 24 h gerührt. Lösungsmittel für diese kurze Ketten ist nun CH_2Cl_2 , nicht Toluol, da sich die kurzen Oligomere hierin zwar noch nicht sehr gut, aber besser als in Toluol lösen.



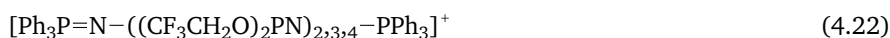
Die weiße Suspension von PCl_5 in CH_2Cl_2 verfärbt sich nach der Zugabe von $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$ **2** hellgelb. Nach der weiteren Zugabe von zwei Äquivalenten des Phenylmonomeren $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$ **33** ebenfalls bei RT schlägt die Farbe unter leichter Erwärmung nach kräftig gelb um, nach wenigen Sekunden löst sich die Suspension und der Ansatz wird schließlich klar.



Auch diese endfunktionalisierten Oligodichlorophosphazene sind nicht hydrolysestabil und werden daher mit $\text{LiOCH}_2\text{CF}_3$ umgesetzt, um das resultierende Oligomer umfassend untersuchen zu können. Ebenso stellen sich hier mehrere Fragen, die für das Hochpolymer nur schlecht beantwortet werden können, um so besser aber für diese niedermolekularen Vertreter: was geschieht bei der polymeranalogen Umsetzung mit der enthaltenen Ladung? Wird sie abgesättigt, oder behält das System auch im derivatisierten Zustand die positive Ladung? Was geschieht mit dem Gegenion?



Die Umsetzung mit $\text{LiOCH}_2\text{CF}_3$ gelingt glatt bei leichter Kühlung. Die nachfolgende Untersuchung per ^{31}P -NMR und MALDI-TOF zeigt, dass die Hauptprodukte *sämtlich* beidseitig endfunktionalisierte Oligophosphazene sind:



Neben dem erwarteten Produkt sind dies noch die beiden höheren Homologen mit zwei und drei Phosphoranimin-Einheiten. Auch noch längere Spezies können detektiert werden, allerdings in deutlich niedrigerem Anteil. Laut den MALDI-TOF-Untersuchungen sind dabei weder gänzlich unfunktionalisierte noch nur einseitig endfunktionalisierte Produkte entstanden, ebenso auch kein cyclisches Trimer oder Tetramer. Sehr interessant allerdings ist, dass als Produkt in nicht unerheblichen Mengen auch $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{PPh}_3]^+$ gefunden wird. Der Syntheseweg ist noch nicht aufgeklärt, es ist allerdings zu vermuten, dass zwei Triphenylphosphoranimin-moleküle miteinander unter Abspaltung der Trimethylsilylgruppe bzw. sogar der Aminotrimethylsilylgruppe zum sehr kurzen Phosphazaniumsalz $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{PPh}_3]^+$ kombinieren.

Beantwortet werden kann darüber hinaus auch die Frage, was bei der polymeranalogen Umsetzung mit der enthaltenen Ladung geschieht. Die Auswertung der MALDI-TOF-Untersuchungen bestätigt die Vermutung, dass die Ladung auch im Trifluorethoxy-derivatisierten Phosphazen weiterhin enthalten ist. Diese Beobachtung deckt sich mit den von SCHWESINGER et al. gefundenen Ergebnissen für die unterschiedlichen Phosphazenenbasen und deren Salze:^{81,83} auch dort verbleibt die positive Ladung im Molekül und kann durch Delokalisation besser stabilisiert werden, als durch direkten Ladungsausgleich.

In dieser Arbeit wurde das Triphenylmonomer **33** auch eingesetzt, um von diesem aus die Polymerisation zu starten. Dabei bestätigte sich, dass das Phosphoranimin **33** zwar initiiert, nicht jedoch polymerisiert werden kann. Nach der anschließenden Polymerisation von diesem Monomerbaustein weg wurde das erhaltene einseitig endfunktionalisierte Polydichlorophosphazene **3** mit einem weiteren Äquivalent $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$ **33** zum beidseitig endfunktionalisierten PDGP

umgesetzt und entsprechend den Anforderungen polymeranalog derivatisiert. Auf diese Art und Weise gelingt auch die Synthese von Polyphosphazenen mit unterschiedlichen Molekulargewichten, die auch anhand des Verhältnisses der Signale in den ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren unterschieden werden können. Für kurze Polyphosphazene ist der Anteil der Endgruppen höher, für längere um so geringer (siehe Abb. 4.9)

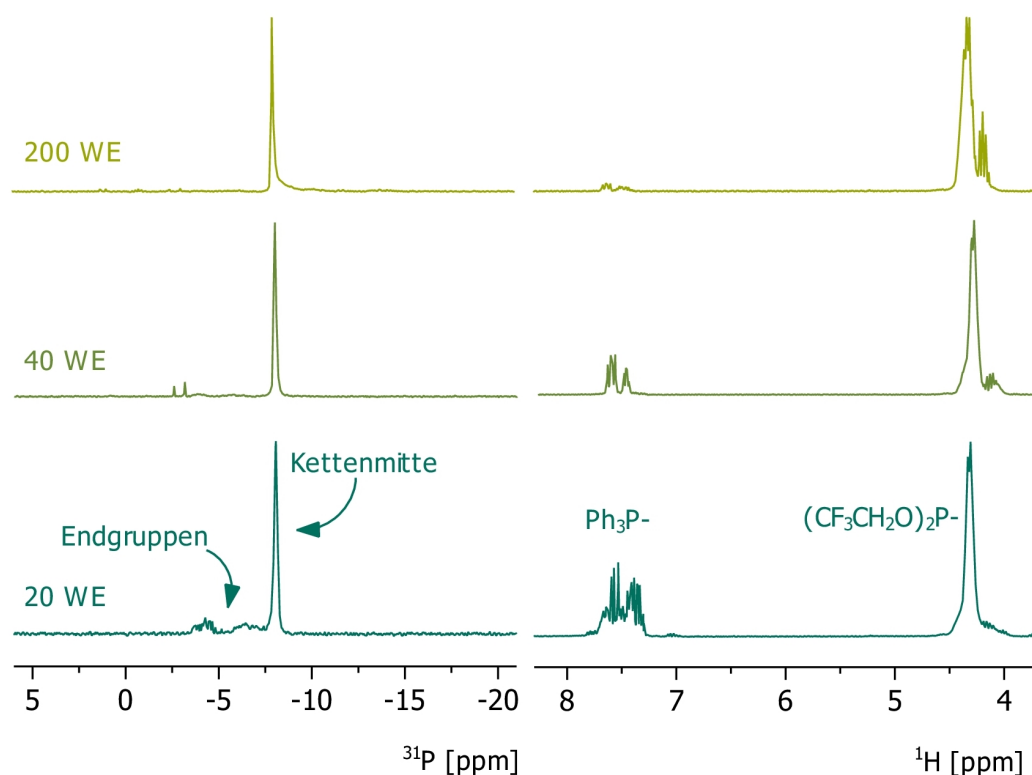


Abbildung 4.9.: Vergleich der ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren dreier trifluorethoxy-substituierter Polyphosphazene mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}$ -Endgruppen, die sich über die Anzahl an Wiederholungseinheiten unterscheiden (20, 40 bzw. 200 WE). Bei den kurzen Polyphosphazenen sind im ^{31}P -NMR die Kettenenden gut zu erkennen, ihre Intensität nimmt mit steigender Kettenlänge ab. Auch im ^1H -NMR sind die Ph_3P -Gruppen gut im aromatischen Bereich zu erkennen, im aliphatischen Bereich die $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ -Seitengruppen. Bei den höheren Homologen wird hier ein weiteres Signal sichtbar, das auf einen Anteil an funktionalisiertem Trimer $[(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})\text{P}=\text{N}]_3$ zurückzuführen ist.

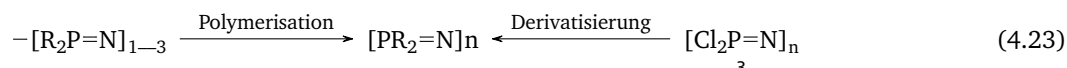
Teil IV.

**Dotierung mit
Phosphonsäuregruppen
entlang der Kette(nhülle) zur
Gewährleistung der
Protonenleitfähigkeit**



Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag auf der Synthese stabiler Polyphosphazene mit protonenleitenden Eigenschaften. Die Stabilität sollte unter Betriebsbedingungen bestehen, also bei Temperaturen deutlich oberhalb 100 °C und unter einem gewissen Wasserdampfdruck bei gleichzeitiger Protonenlast. Dieses Ziel erfordert ein stabiles Rückgrat, das über bestimmte als Seitengruppen angebundene Substituenten in der Lage ist, die Protonen zu transportieren. Bereits in der Diplomarbeit wurde hierzu an Phosphonsäure-derivatisierten Polyphosphazenen geforscht mit dem grundsätzlichen Ergebnis, dass deren Synthese möglich und die erhaltenen Polymere recht vielversprechend in Bezug auf ihre Leitfähigkeit sind. Nach diesen ersten grundlegenden Versuchen sollte hier untersucht werden, in wie weit deren Synthese in allen Schritten sowie in der Stabilität optimiert werden kann.

Grundsätzlich können substituierte Polyphosphazene auf zwei verschiedene Arten gewonnen werden: über die Polymerisation bereits modifizierter Monomere bzw. Trimere oder über die Einführung als Seitengruppe im Hochpolymer PDCP 3, dabei entweder ein- oder mehrstufig.



In den Kapiteln 3 und 4 konnte gezeigt werden, dass $[Cl_2P=N]_n$ 3 über die thermische Polymerisation des Trimers $[Cl_2P=N]_3$ 1 und auch die PCl_5 -initiierte Polymerisation des Phosphoranimins $Cl_3P=N-SiMe_3$ 2 erhalten werden kann. Während bei der Trimerpolymerisation kaum eine Kontrolle des Molekulargewichtes möglich ist und stets PDCP mit Polymerisationsgraden um 10 000 erhalten werden, gelingt diese bei der PCl_5 -initiierten Polymerisation sehr leicht, es können Polymerisationsgrade zwischen 1 und 1000 nahezu beliebig eingestellt werden, darüber allerdings nicht. Auch eine Funktionalisierung der Endgruppen ist bei der kationischen Polymerisation mit PCl_5 einfach möglich. Als schwieriger erwiesen sich die Synthese und auch die Polymerisation bereits funktionalisierter Monomere, auch in der Literatur sind hierzu eher Phosphoranimine mit wenig anspruchsvollen Seitengruppen zu finden, die auch nur zu eher niedrigen DP polymerisiert werden konnten.

Für die Synthese Phosphonsäure-derivatisierter Polyphosphazene empfiehlt es sich daher eher, den Weg über die Derivatisierung des Precursorpolymeren PDCP 3 zu wählen. Hier sind in der Literatur hauptsächlich Anbindungen über O oder N als Heteroatomverknüpfungen für die Seitengruppen zu finden. Phosphonsäurehaltige Substituenten sollten einen Spacer enthalten, an den endständig die Phosphonsäureinheit angebunden ist. Für die polymeranaloge Umsetzung empfiehlt es sich darüber hinaus, wenn die Säuregruppen nicht frei, sondern in Form ihrer Ester geschützt sind, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden. Ideale Substituenten haben damit die folgende Struktur:

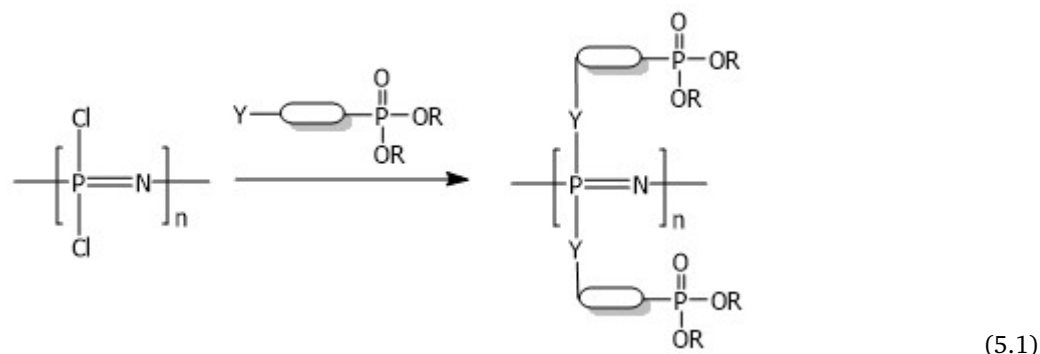


In den folgenden beiden Kapiteln soll näher betrachtet werden, inwieweit die direkte Anbindung der Phosphonsäureseitengruppen über N- oder O-Heteroatomverknüpfungen optimal umgesetzt werden kann. Dabei wird im zweiten Kapitel anhand von Modellreaktionen untersucht, welche Einflussfaktoren wie am besten berücksichtigt und auf welche Weise die entsprechenden Synthesebedingungen optimiert werden können.



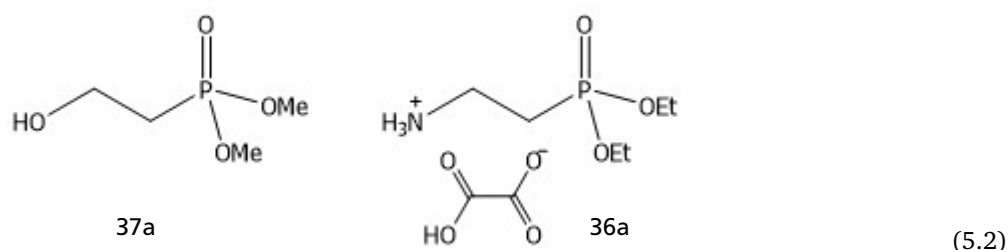
5 Phosphonsäuren: einstufige Anbindung

Der einfachste Zugang zu Phosphonsäure-substituierten Polyphosphazenen besteht in der direkten Anbindung von Phosphonsäureester-haltigen Substituenten über O- oder N-Verknüpfungen. Diese Vorgehensweise wurde bereits in der einführenden Diplomarbeit gewählt und soll nun hier reproduziert und ausgebaut werden.



Der generelle Aufbau dieser Seitengruppen besteht aus einer Anknüpfungsgruppe Y, einem Spacer mit variabler Länge sowie der in der Regel geschützten endständigen Phosphonsäuregruppe. Anknüpfungsgruppen Y können Alkohole, Amingruppen oder auch Thiole sein, auch andere sind denkbar, aber nur mit einem höheren synthetischen Aufwand möglich. Die in dieser Arbeit untersuchten Seitengruppen weisen entweder HO- oder H₂N-Endgruppen auf, die ggf. nach Aktivierung an den Polydichlorophosphazenen-Precursor anknüpfen können.

Die entsprechenden Untersuchungen wurden mit kommerziell erhältlichen Hydroxy-alkyl- oder Amino-alkyl-Phosphonestern vorgenommen. Besonders zwei Verbindungen standen hier im Fokus, 2-Hydroxyethyl-dimethyl-phosphonsäureester **37a** und 2-Aminoethyl-diethyl-phosphonsäureester **37a** :

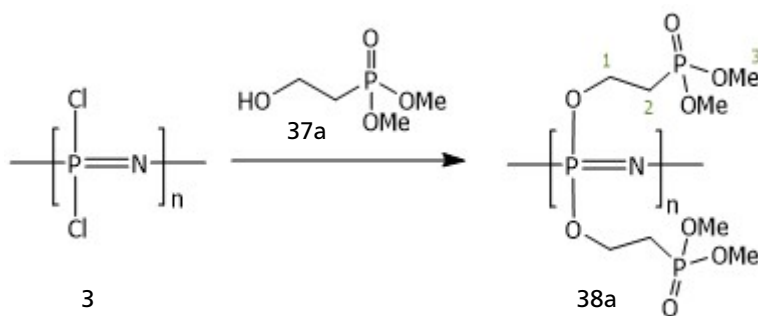


Die Anbindungen sowie die nachfolgenden synthetischen Schritte werden in den weiteren Abschnitten beschrieben.

5.1 Anbindung von 2-Hydroxyethyl-dimethyl-phosphonsäureester

2-Hydroxyethyl-dimethyl-phosphonsäureester **37a** liegt als farblose bis zart gelbe Flüssigkeit vor und enthält nach der ¹H-NMR-Analyse noch große Mengen an Wasser. Diese müssen vor der Umsetzung entfernt werden, um unerwünschte Nebenreaktionen mit dem Polymerrückgrat auszuschließen. Zur Reinigung wird daher eine gewisse Menge an Phosphonsäureester entsprechend eines Wassergehaltes von 6–7 % mit ⁿBuLi versetzt und i. Vak. destilliert.

In einem ersten Versuch wird PDCP3 in toluolischer Lösung mit dem Li-Alkoholat des Phosphonsäureesters LiO-Et-PO(OMe)₂ in einer THF-Hexan-Mischung umgesetzt. Während der Umsetzung fällt ein Niederschlag aus, der dem substituierten Polymer zugeordnet werden kann, jedoch scheint die Substitution nicht vollständig, was aufgrund des Ausfallens aus der Lösung auch nicht verwundert. Das so erhaltene Material ist nicht nur in den verwendeten Lösungsmitteln unlöslich, sondern auch ebenso wenig in Tetrachlorethan, Acetonitril, Dimethylacetamid (DMA), Bis(2-methoxyethyl)ether (Diglyme), Dimethylsulfoxid (DMSO) und Methanol. Auch der Zusatz des Phasentransferkatalysators Aliquat 336®, einem quartären Ammoniumsalz mit langen Alkylseitengruppen, hilft weder unter intensiver Mischung, noch unter Wärmezufuhr, noch bei Ultraschallbehandlung. Das einzige Lösungsmittel, in dem sich das Polymer gut löst, ist Wasser. Dieses allerdings ist für die Anbindung des Phosphonsäureesters kein geeignetes Lösungsmittel.



(5.3)

Das in D_2O aufgenommene 1H -NMR-Spektrum zeigt polymertypisch verbreiterte Signale, im ^{31}P -NMR finden sich zwei Signalgruppen, eine für die Phosphonsäuren, sowie eine für das Polymerrückgrat. Diese Gruppe jedoch ist merklich aufgespalten, was nicht nur für eine unvollständige Substitution spricht, sondern zusätzlich auch für eine vermutlich durch Rotationsbarrieren am Rückgrat hervorgerufene Heterogenität der Phosphoratome. Denkbar ist, dass sich diese nach der erfolgreichen Esterspaltung bzw. in einem besseren Lösungszustand ausgleichen und ein einheitliches Signal im ^{31}P -NMR resultiert.

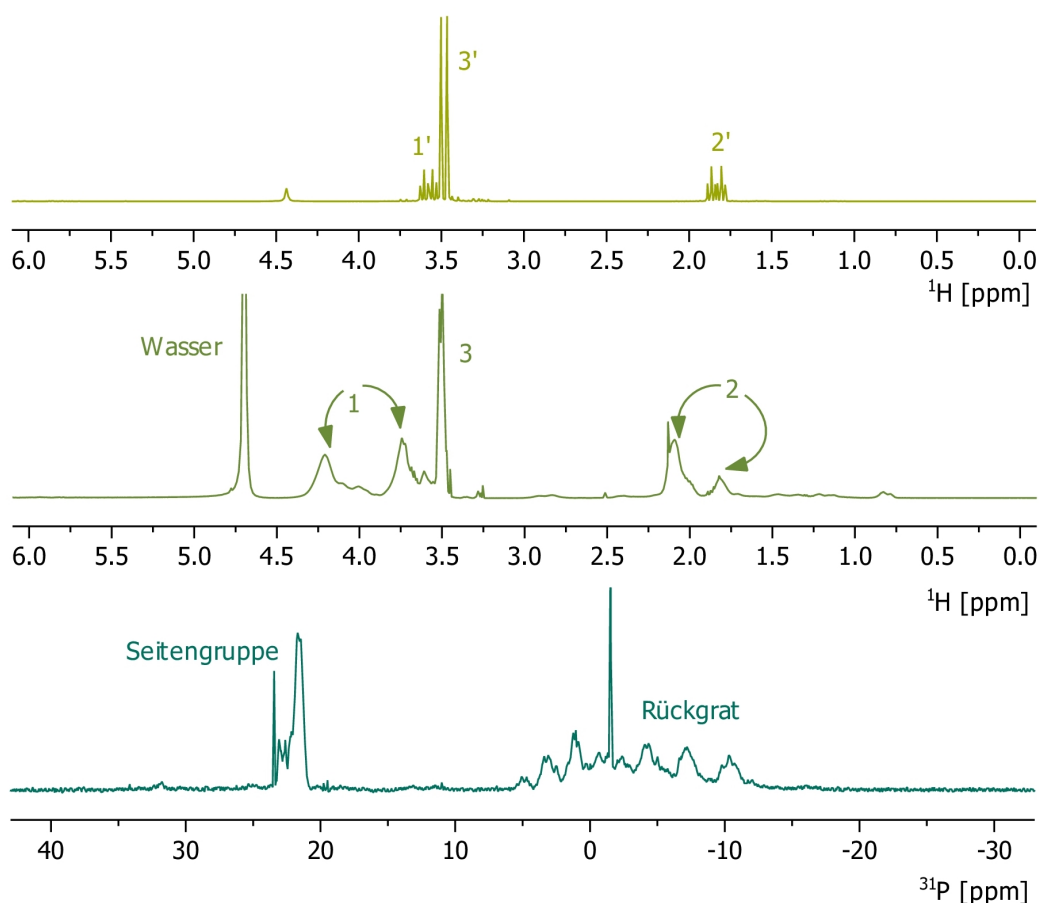
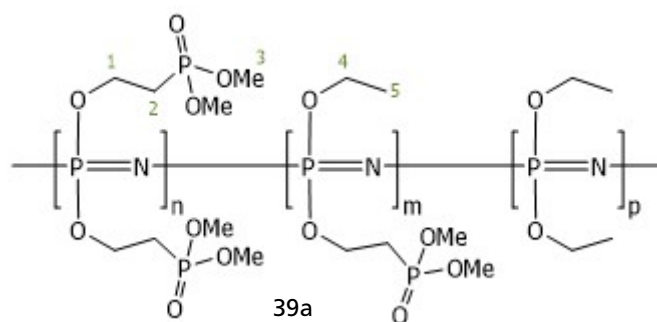


Abbildung 5.1.: Oben: 1H -NMR-Spektrum des Bromphosphonates 37a. Bereits hier ist eine Aufspaltung der Protonensignale durch den enthaltenen Phosphor sichtbar. Unten: Nach der Anknüpfung an das Phosphazenen-Rückgrat zeigen sich für die Protonen des Ethylspacers je gleich zwei breite Signale, was auf eine bereits eingetretende teilweise Esterspaltung zurückzuführen ist. Die Aufspaltung ist im Polymer nicht mehr zu erkennen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum des phosphonsäuresubstituierten Polyphosphazens 38a ist die für das Rückgrat erhaltene Signalgruppe multimodal und wesentlich breiter, als die für die Seitengruppen erhaltenen Signale. Neben einer unvollständigen Substitution – bedingt durch das Ausfallen aus der Reaktionslösung – und die bereits eingesetzte teilweise Esterspaltung lässt dies auch auf eine hohe Rotationsbarriere um das Rückgrat schließen, die unterschiedliche P-Spezies erzeugt.

Die Esterspaltung wird durch Umsetzung mit Salzsäure in drei verschiedenen Konzentrationen versucht. Dabei zeigen sowohl die Umsetzungen in 25%iger nach 1 Tag sowie in 15%iger bzw. 7%iger Salzsäure nach 4 bzw. 5 Tagen zwar die Spaltung des Esters, jedoch verbunden mit einem vollständigen Abbau des Polymerrückgrates.

Nun ist es zwar so, dass eine Esterspaltung auch im basischen erfolgen kann, jedoch schließt sich auch hier eine saure Aufarbeitung an, um die erhaltenen Alkalisalze wieder in die freien Säuren zu überführen. Zudem ist davon auszugehen, dass auch unter den Betriebsbedingungen in Brennstoffzellen eine Protonenlast bei erhöhten Temperaturen unter einem gewissen Wasser-Partialdruck herrscht. Ohne wässrige Säure wird die Synthese folglich nicht möglich sein und auch die weitere potentielle Verwendung ist ohne diese nicht denkbar. Das erhaltene Polymer muss also so stabil sein, dass es alle diese Bedingungen aushält. Vor dem Hintergrund der vermutlich unvollständigen Substitution stellt sich die Frage, ob die Labilität ein intrinsisches Problem auch des vollständig substituierten Polymers ist, oder ob sie einzig durch die verbliebenen Fehlstellen ausgelöst wird.

In den folgenden Versuchen soll daher der Fokus darauf liegen, möglichst vollständig Phosphonsäureester-substituierte Polyphosphazene zu synthetisieren. Hierzu wird im Folgeversuch die Synthese des Li-Alkoholates nicht mit 1,6 M $^n\text{BuLi}$, sondern mit 10 M $^n\text{BuLi}$ durchgeführt, wodurch sich die Hexanmenge in der Reaktionsmischung drastisch verringert. Nach 72 h unter Rückfluss werden zur Absicherung eines vollständigen Austausches der Cl-Substituenten weitere zwei Äquivalente $\text{LiOCH}_2\text{CH}_3$ zugesetzt und der Ansatz weitere 24 h unter Rückfluss gerührt. Auch während dieser Umsetzung fällt das Polymer aus der Umsetzung aus und kann nach der Dialyse gegen Wasser in recht guten Ausbeuten erhalten werden.



(5.4)

Die zugehörigen Spektren (siehe Abb. 5.2 auf Seite 62) zeigen wie im vorhergehenden Versuch breite polymertypische Signale in den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren. Zusätzlich zu den Signalen der Phosphonat-Seitengruppe enthält das ^1H -NMR-Spektrum auch Signale für die zusätzlich angebundene Ethoxy-Gruppe. Das ^{31}P -NMR-Signal für das Polymerrückgrat ist auch für dieses Polymer deutlich verbreitert, was in jedem Fall mit der gemischten Substitution und der Steifigkeit des Rückgrates nach der Substitution mit der Phosphonatgruppe zusammen hängt. Sowohl aus den ^1H -NMR, wie auch aus den ^{31}P -NMR: δ -Spektren kann auf eine bereits eingesetzte Spaltung des Phosphonesters geschlossen werden. Die Umsetzung mit HCl zur vollständigen Esterspaltung führt zu einem vollständigen Abbau des Polymers.

Weitere Versuche mit dem Na-Alkoholat des Phosphonsäureesters mit anschließender Absättigung der verbliebenen Cl-Gruppen durch $\text{LiOCH}_2\text{CH}_3$ bzw. mit dem sehr kleinen und reaktiven MeLi zeigen vergleichbare Ergebnisse. Die Einführung von Phosphonsäuregruppen auf diesem Weg ist durch die Instabilität der Anbindung gegen wässrige Säuren auf diesem Weg nicht möglich und wird nun zunächst mit einer Aminverbrückung versucht.

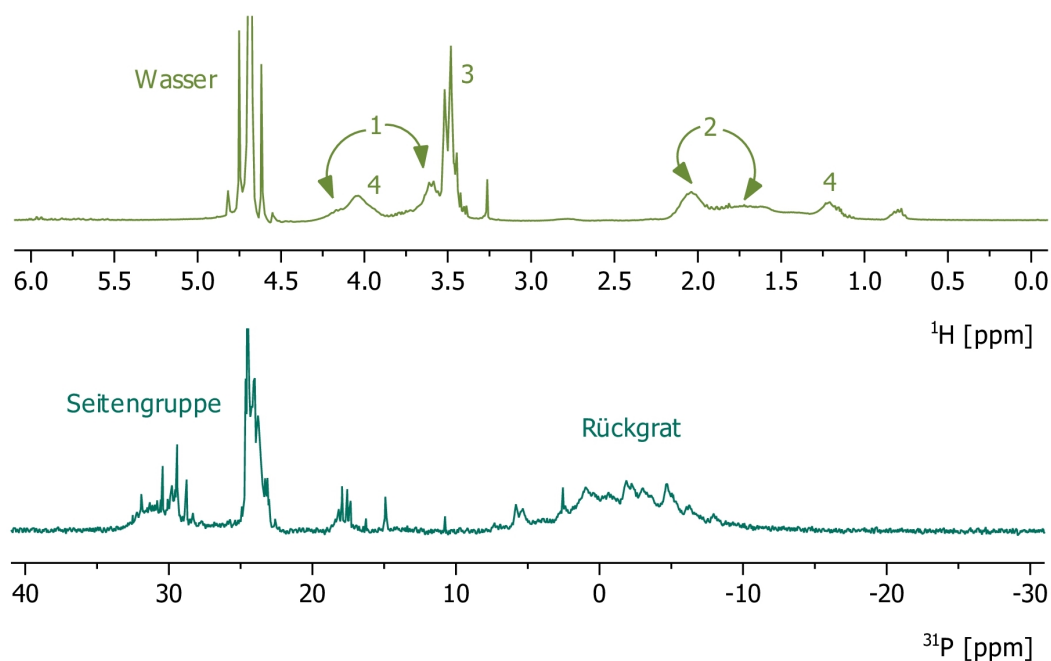
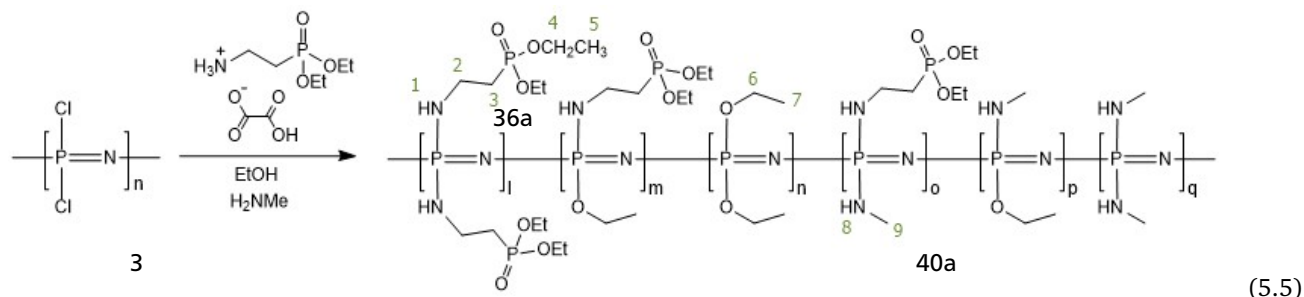


Abbildung 5.2.: ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren des Phosphonsäureester-substituierten Polyphosphazens 39a. Sie zeigen wie im vorhergehenden Versuch breite polymertypische Signale in den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren. Zusätzlich zu den Signalen der Phosphonat-Seitengruppe enthält das ^1H -NMR-Spektrum auch Signale für die zusätzlich angebundene Ethoxy-Gruppe. Das ^{31}P -NMR-Signal für das Polymerrückgrat ist auch für dieses Polymer deutlich verbreitert, was in jedem Fall mit der gemischten Substitution und der Steifigkeit des Rückgrates nach der Substitution mit der Phosphonatgruppe zusammen hängt. Sowohl aus den ^1H -NMR, wie auch aus den ^{31}P -NMR-Spektren kann auf eine bereits eingesetzte Spaltung des Phosphonesters geschlossen werden.

5.2 Anbindung von 2-Aminoethyl-diethyl-phosphonsäureester

Im Gegensatz zu 2-Hydroxyethyl-dimethyl-phosphonsäureester 37a liegt 2-Aminoethyl-diethyl-phosphonsäureester 36a als Salz der Oxalsäure und somit in Form eines kristallinen und nahezu farblosen Pulvers vor. Die Umsetzung mit PDCP 3 gelingt mit Triethylamin als Base innerhalb 48 h unter Rückfluss recht gut, trotz des als Lösungsmittel verwendeten Ethanols, das ebenfalls anbinden konnte. Zur Absättigung eventueller Fehlstellen wird das Polymer mit Methylamin in THF weitere 24 h unter Rückfluss umgesetzt, eine einsetzende Reaktion kann am sofort eintretenden MeNH_3Cl -Niederschlag beobachtet werden. Das Polymer verbleibt in Lösung und kann durch Dialyse gegen Wasser isoliert werden.



In den erhaltenen ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren (siehe Abb. 5.3 auf Seite 63) bestätigt sich die Substitution mit drei verschiedenen Seitengruppen: neben dem Phosphonat haben auch Ethanol und Methylamin angebunden. Interessant im Vergleich mit den Polymeren 38a und 39a, in denen die Seitengruppen ausschließlich hydroxygebundenen sind, ist die Tieffeldverschiebung des Rückgrat-Phosphors, das nun zum großen Teil Amin-verknüpfte Substituenten trägt.

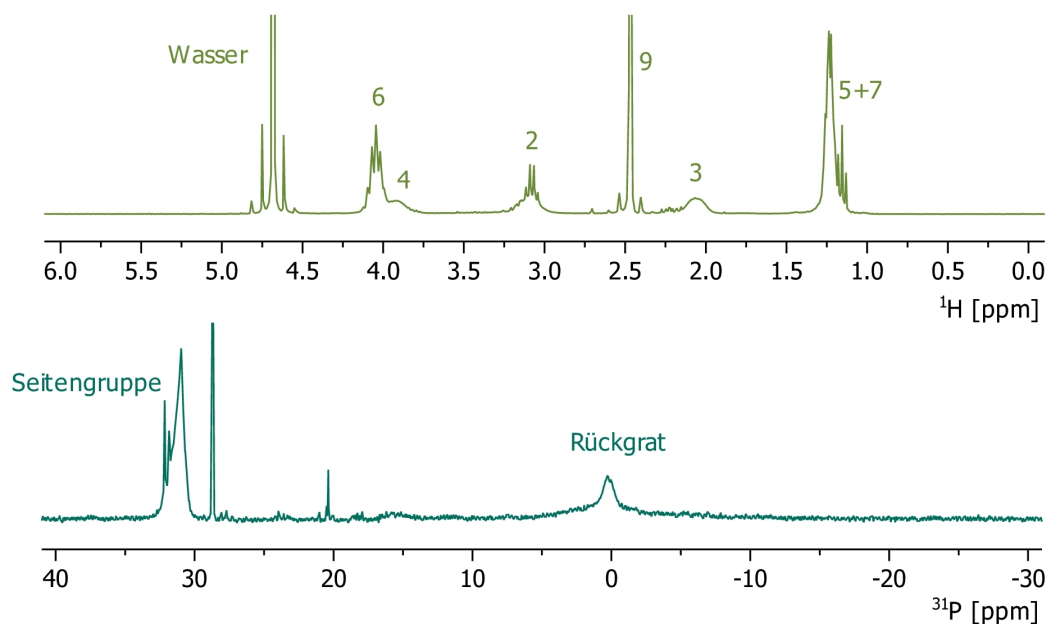


Abbildung 5.3.: ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren des phosphonsäuresubstituierten Polyphosphazens 40a. Neben den Signalen des Amin-Phosphonates 36a finden sich auch bedeutende Anteile an Ethoxy- und Methylamino-Seitengruppen. Im ^{31}P -NMR sind wie erwartet zwei Signale zu finden. Zwischen 31 und 33 ppm erscheint ein Multiplett für die Phosphonat-Seitengruppe, um 0 ppm liegt das Signal für das Rückgrat. Die gemischte Substitution mit hauptsächlich Amin-verbrückten Seitengruppen verschiebt das Hauptkettensignal in Richtung Tieffeld.

Die so Phosphonsäureester-substituierten Polymere sind allerdings ebenfalls nicht gegen wässrige Säure stabil, die Umsetzung mit wässriger HCl führt zum Abbau der Polymerketten.

5.3 Zusammenfassung

Grundsätzlich kann festgehalten werden, dass die Anbindung der phosphonsäurehaltigen Seitengruppen gelingt, sowohl über die Hydroxy-, als auch über die Amin-verbrückte Variante. Jedoch legen die erhaltenen Spektren nahe, dass die Anbindung in keinem Fall vollständig abgelaufen ist. Um eine vollständige Substitution aller Cl-Gruppen am Phosphazen-Rückgrat zu gewährleisten, wurde daher in einem Teil der Umsetzungen mit niedermolekularen Alkoholen oder Aminen nachträglich eine polymeranaloge Derivatisierung vorgenommen. Trotz der nun vermutlich vollständigen Absättigung aller Phosphoratome am Polyphosphazen überstehen die Phosphonsäure-substituierten Materialien die anschließende HCl-saure Aufarbeitung nicht.

Die Breite der erhaltenen ^{31}P -NMR-Spektren lässt darüber hinaus auf eine erhöhte Rotationsbarriere entlang der Polymerkette schließen, die aller Wahrscheinlichkeit mit einer hohen Glasübergangstemperatur verbunden ist. Diese steht der angedachten Anwendung der Phosphazene als protonenleitende Membran entgegen, da es gerade die hohe Flexibilität des Phosphazen-Rückgrates ist (die sich in einer niedrigen T_g ausdrückt), die die Konnektivität der endständigen Phosphazengruppen und damit die Leitfähigkeit bedingt.

Auch aus diesem Grund sollen nun noch einmal grundsätzlich die Reaktivitäten des Trimers sowie des Polymers untersucht und die Stabilitäten verschiedener Substitutionsmuster geprüft werden.

6 Modellreaktionen

Polymeranaloge Umsetzungen sind wesentlicher Bestandteil nahezu sämtlicher Polyphosphazensynthesen, da diese in aller Regel auf thermischem oder PCl_5 -initiiertem Weg über Polydichlorophosphazen 3 verlaufen. Dieses ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit, im Gegensatz zu seinem „niedermolekularen“ Äquivalent, dem cyclischen Trimer $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ 1. Die unterschiedlichen Reaktivitäten können in einem einfachen Experiment abgeschätzt werden:

Wird die Produktmischung aus der Trimersynthese nach SCHENK und RÖMER (siehe Abschnitt 3.1.1) bei Umgebungsbedingungen mit Wasser versetzt, so führt dies zur raschen Zersetzung der niedermolekularen offenkettigen Phosphazene $[\text{Cl}[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_x\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ 10a, 10b und 10c zu Phosphorsäure, Salzsäure und Ammoniumchlorid, auch das cyclische Tetramer 8 baut ab. Beides geschieht unter starker Wärmeentwicklung. Das Trimer 1 allerdings kann nahezu unverändert isoliert werden. Wie ausführliche Untersuchungen von ALLCOCK et al. belegt haben,¹²³ machen diese „Störstellen“, so sie denn nicht im Übermaß vorhanden sind, eine gute Reaktivität des Trimeren 1 in der thermischen Polymerisation überhaupt erst aus. Extrem reines Trimer polymerisiert nicht oder erst nach mehreren Wochen bei 250 °C. Unabhängig von dieser für das Trimer beobachtbaren Eigenart sollte allerdings bei dieser und bei allen anderen Synthesen auf eine saubere Reaktionsführung unter Feuchtigkeits- und Luftausschluss geachtet werden, um definierte Polymere und saubere polymeranaloge Umsetzungen gewährleisten zu können.

Auch ohne den Zusatz von Basen oder eine Aktivierung in Form von Alkoholaten gelingt also ein zumindest teilweiser Austausch der Chlorsubstituenten am Phosphor bis hin zum Abbau. Für eine gezielte und gegebenenfalls auch vollständige trimer- bzw. polymeranaloge Funktionalisierung ist eine weitergehende Aktivierung allerdings unerlässlich. Diese kann durch die Variation verschiedener Faktoren geschehen und ist auf jeden Fall auch abhängig von der potentiellen Seitengruppe.

Die Eigenschaften, die ein Funktionalisierungsreagenz mit sich bringen muss, sind dabei relativ klar zu begrenzen. Zunächst muss das Reagenz eine Ankergruppe aufweisen, deren Reaktivität durch Modifizierung weiterer Parameter beeinflussbar ist. Dies ist wichtig, um eine definierte Substitution zu erzielen und die Bedingungen an das jeweilige System fein anpassen zu können. Die Reaktivität sollte so groß sein, dass der Austausch der Chlorsubstituenten glatt verläuft, eine weitere Reaktion mit dem Polymerrückgrat jedoch ausgeschlossen werden kann. Auf keinen Fall darf der Zusatz des Derivatisierungsreagenzes wie bei der Reaktion mit Wasser zu einer Spaltung der Polymerkette führen. Ankergruppen, die dies erfüllen, sind zum Beispiel Alkohole, Amine oder Thiole. Auch Grignard-, Alkyl- und Aryllithiumverbindungen sind auf ihre Anwendbarkeit hin untersucht worden, führten jedoch nicht selten zu unerwünschten Nebenreaktionen oder sogar zu einer Spaltung der $[\text{P}=\text{N}]$ -Einheiten.

In dieser Arbeit liegt ein Fokus auf der Untersuchung der Reaktivitäten alkoholischer Substituenten. In der zugrundeliegenden Diplomarbeit⁵⁸ war von Interesse, welchen Einfluss die Aktivierung eines Alkohols, 2-Methoxyethoxyethanol MEEOH 41a, auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Vollständigkeit der polymeranaloge Umsetzung hat. Es zeigte sich dort eine klare Abstufung zwischen dem freien Alkohol MEEOH 41a, dem Na-Alkoholat MEEONa 41b sowie dem Li-Alkoholat MEEOLi 41c. Die Umsetzung von PDGP 3 mit dem freien Alkohol 41a führte nur zu einem unvollständigen Austausch der Chlorsubstituenten und somit zu einer hohen hydrolytischen Anfälligkeit des resultierenden Polymers. Weiterhin war die Reaktivität des Na-Alkoholates 41b deutlich geringer als jene des Li-Alkoholates 41c. Eine vollständige Funktionalisierung mit dem Na-Reagenz war nur unter Rückfluss über mehrere Stunden erzielbar. Die entsprechende Reaktion mit dem Li-Äquivalent ist hingegen innerhalb weniger Stunden bei RT abgeschlossen.

6.1 Modellreaktionen am Trimer

Die aktuelle Fragestellung hat das Verhalten unterschiedlicher Alkohole im Blick. Der Vergleich geschieht dabei zum Einen in Bezug auf die verschiedenen Reaktivitäten und zum Anderen auf den Einfluss der Seitengruppen auf die chemischen und physikalischen Merkmale der resultierenden Trimere. Einen sehr großen Einfluss zeigen fluoriierte Seitengruppen, speziell gegenüber den sehr hydrophilen Oligoethern als Substituenten. Bei gleicher Art der Anbindung über eine Etherfunktion sind die resultierenden Eigenschaften der Produkte äußerst unterschiedlich und über die Eigenheiten der Substituenten bedingt. Die Aktivierung der Alkohole sowie die Reaktionsbedingungen der trimeranaloge Umsetzungen orientieren sich an den Ergebnissen der Diplomarbeit, die klar die Li-Alkoholat-Variante bei RT als effektivste Methode heraus ermittelt haben.⁵⁸

Für diesen Vergleich bieten sich zwei typische Vertreter der jeweiligen Alkoholklassen an: 2-Methoxyethanol (MEOH) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 42a und 2,2,2-Trifluorethanol (TFEOH) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 43a. Die Anknüpfung von MEOH 42a als einfachstem Vertreter der Oligoether führt im Allgemeinen zur Bildung wasserlöslicher Verbindungen. Die hohe Beweglichkeit der Seitengruppe lässt zudem niedrige T_g s beziehungsweise Schmelzpunkte erwarten. TFEOH 43a hingegen bedingt die Bildung von ausgesprochen hydrophoben und gut kristallisierenden Verbindungen. Die Fluoratome des Substituenten

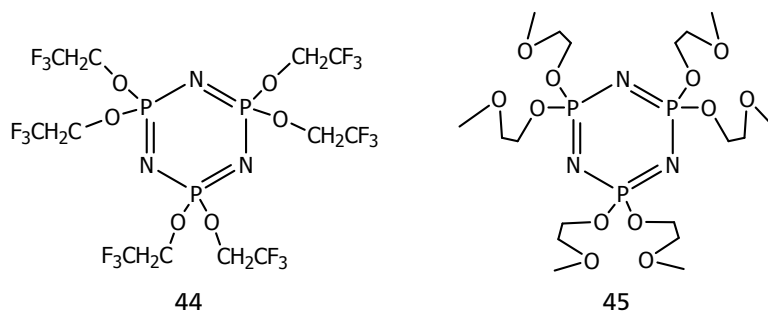


Abbildung 6.1.: Hexa(2,2-trifluorethoxy)triphosphazen $[(\text{TFeO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ **44** und Hexa(2-methoxyethoxy)triphosphazen $[(\text{MEO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ **45** als Modellsustanzen zur Bestimmung der Reaktionsparameter für die trimer- bzw. polymeranaloge Umsetzung.

üben einen sehr starken Elektronenzug auf die Elektronendichte im $[\text{P}=\text{N}]$ -Rückgrat aus und sollten auf diese Weise die Basizität der Stickstoffatome im Ring senken.

Grundlegend für sämtliche Modifikationen und Anwendungen des Trimeren ist dabei die Frage, wie es sich mit der Reaktivität der Chlorsubstituenten verhält. In der Literatur werden für die trimeranalogen Umsetzungen abgestufte Reaktivitäten der Chlorsubstituenten in Abhängigkeit der bereits ausgetauschten Seitengruppen sowie der Art der anzubindenden Substituenten beschrieben.^{134–136} Diese Abstufung scheint beim Trimer stärker ausgeprägt zu sein, als im Fall des Polymeren, was es erlaubt, diese Differenzierung gezielt zu betrachten und die Bedingungen auch für das Polymer feiner einstellen zu können. Die Verfolgung kann mittels ^{31}P -NMR geschehen und die Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeiten für verschiedene Substituenten abbilden.

6.1.1 Hexa(2,2-trifluorethoxy)cyclotriphosphazen

Vor diesem Hintergrund ergeben sich die beiden in Abb. 6.1 dargestellten Zielstrukturen $[(\text{TFeO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ **44** und $[(\text{MEO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ **45**. Die Umsetzung von $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ **1** zum Trifluorethoxy-substituierten Derivat **44** verläuft äußerst glatt und schnell bereits bei RT. TFEOH **43a** wird hierzu in einem leichten Überschuss von 2.5 Äquivalenten bezogen auf die Chlorsubstituenten (15 Äquivalente bezogen auf **1**) in THF vorgelegt und durch Zusatz von $^n\text{BuLi}$ in das entsprechende Li-Alkoholat TFEOLi **43c** überführt. Die Gefahr eines Angriffs auf den $[\text{P}=\text{N}]$ -Cyclus durch das Alkyl-Li-Reagenz wird über eine geringfügig subäquimolare Dosierung bezogen auf den Alkohol umgangen.

$[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ **1** wird in Toluol oder THF gelöst, unter leichter Kühlung zum aktivierten Alkohol TFEOLi **43c** gegeben und bei RT über Nacht gerührt. Der Reaktionsfortschritt kann NMR-spektroskopisch verfolgt werden (siehe Abb. 6.2). Dabei geschieht im ^{31}P -NMR ein Übergang von einem Singulett bei 21 ppm zu einem Singulett bei 17 ppm. Die während der Reaktion entstehenden gemischt substituierten Trimere $(\text{TFeO})_x\text{Cl}_{6-x}\text{P}_3\text{N}_3$ zeigen ein deutlich komplexeres Aufspaltungsmuster vom AB_2 -Typ¹³⁵ und sind im ^{31}P -NMR der Reaktionsmischung nach 24 h zugunsten des Produktes $[(\text{TFeO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ **44** nahezu verschwunden.

Zur Reinigung des erhaltenen Trimeren **44** wird das Gemisch nach Beendigung der Reaktion mit Wasser versetzt und überschüssiges Alkoholat TFEOLi **43c** in den Alkohol TFEOH **43a** und LiOH überführt. Alle flüchtigen Anteile können nun im Vakuum entfernt werden. Zurück bleiben das Trimer $[(\text{TFeO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ **44**, LiOH sowie im Verlauf der Substitution entstandenes LiCl. Beide lassen sich durch Extraktion mit Wasser herauslösen und das nicht wasserlösliche Trimer **44** kann nach Umkristallisation aus Toluol sehr rein und in guter Ausbeute gewonnen werden (siehe Abb. 6.2). Die Umsetzung von $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ **1** zu $[(\text{TFeO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ **44** verläuft somit glatt und zügig unter definierten moderaten Bedingungen.

Es ist durchaus auch möglich, die Abtrennung der anorganischen Salze in einer Dialysierschlauchmembran durchzuführen. Die niedrigste Ausschlussgröße solcher Schlauchmembranen liegt bei 1000 g mol^{-1} , das Molekulargewicht von $[(\text{TFeO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ **44** bei 730 g mol^{-1} . Bei löslichen Substanzen ist die Anwendung einer Membran dieser Ausschlussgröße nicht möglich, das hydrophobe Trimer **44** fällt jedoch in der wässrigen Lösung innerhalb der Schlauchmembran als flockiger Niederschlag aus, während die niedermolekularen Verunreinigungen hindurchdiffundieren.

$[(\text{TFeO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ **44** kristallisiert in farblosen plättchenförmigen Kristallen, die nicht zur Aggregation neigen. Es ist – bedingt durch seine vollständige Substitution mit der hydrophoben fluorierten Seitengruppe – stabil gegen die in der Atmosphäre enthaltene Feuchtigkeit und unlöslich in Wasser. Es zeigt eine sehr gute Löslichkeit in THF und anderen ähnlich polaren Solventien.

6.1.2 Hexa(2-methoxyethoxy)cyclotriphosphazen

Die Umsetzung von $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ **1** zum Methoxyethoxy-substituierten Trimeren $[(\text{MEO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ **45** ist im Vergleich hierzu deutlich verlangsamt. Unter identischen Bedingungen – $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ **1** wird als Lösung in THF zu einer Lösung von

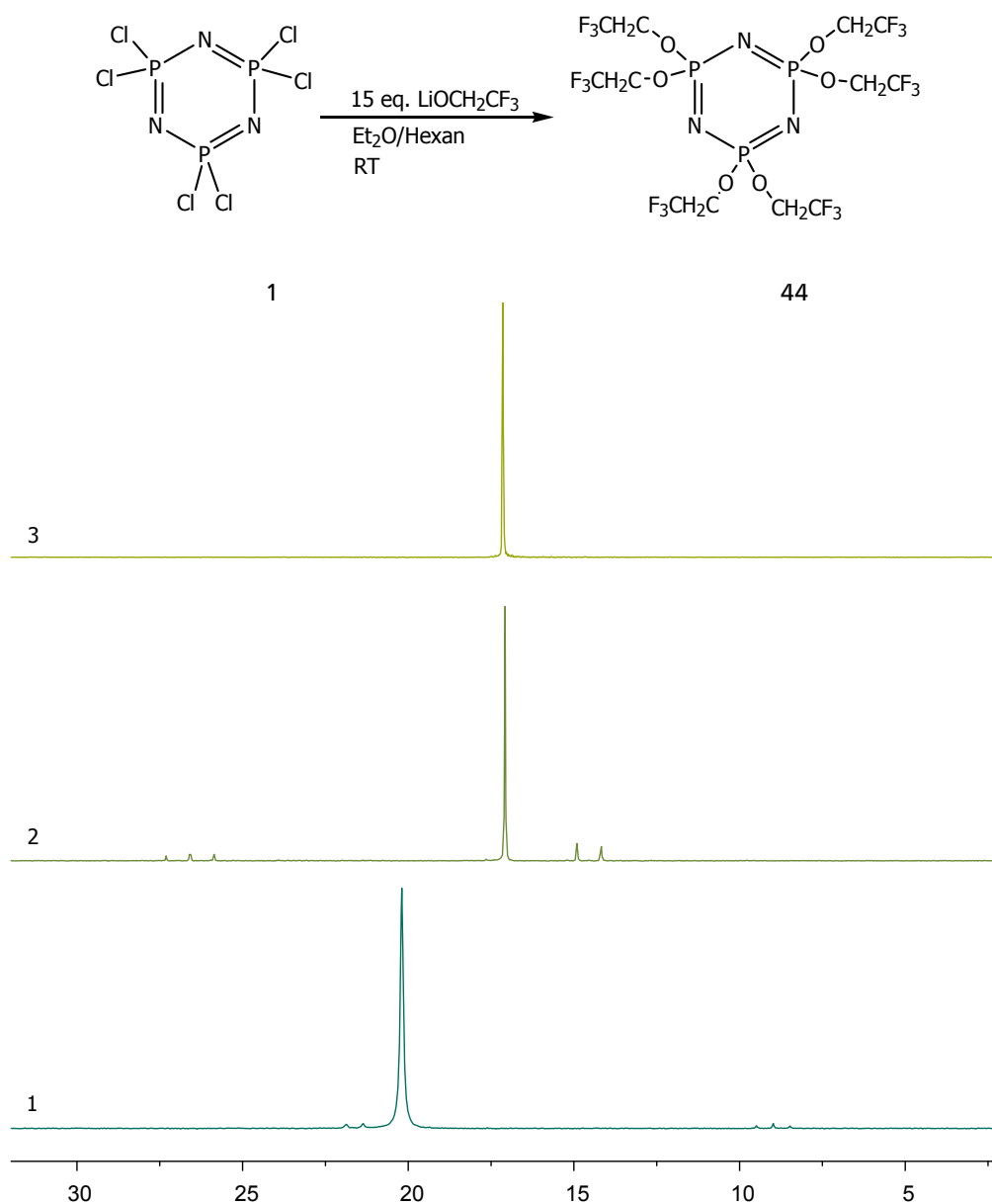


Abbildung 6.2.: Die Umsetzung von $[\text{Cl}_2\text{P=N}]_3$ **1** zu $[(\text{TfEO})_2\text{P=N}]_3$ **44** verläuft sehr glatt. Unten: NMR des Eduktes $[\text{Cl}_2\text{P=N}]_3$ **1**. Mitte: Aus der Reaktionslösung über Nacht. Es sind Signale eines gemischtsubstituierten Trimers zu finden, vermutlich des fast vollstandig Trifluorethoxy-substituierten Derivates $\text{TfEO}_5\text{ClP}_3\text{N}_3$. Oben: $[(\text{TfEO})_2\text{P=N}]_3$ **44** nach der Umkristallisation. (^{31}P -NMR, 121 MHz, THF-d₈)

2.5 Äquivalenten Li-Alkoholat MEOLi 42c pro Chlorsubstituent (15 Äquivalente bezogen auf $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ 1) in THF gegeben und bei RT bis zu einem möglichst vollständigen Umsatz gerührt – verläuft die Umsetzung in vergleichbarer Zeit *nicht* quantitativ. Vollständig substituiertes Trimer $[(\text{MEO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ 45 entsteht nur zu einem kleinen Teil, der größte Teil verbleibt trotz des Alkoholat-Überschusses teilsubstituiert. Diese abgestufte Reaktivität ist für die Trimerderivatisierung nicht unbekannt,^{135,137} für die polymeranaloge Substitution hingegen ist sie nur für bestimmte, meist sterisch sehr anspruchsvolle Seitengruppen beschrieben¹³⁸ und auch aus eigenen Erfahrungen bei der Anbindung der ebenso anspruchsvollen Phosphonsäureseitengruppen bekannt.⁵⁸ An dieser Stelle wird ein wesentlicher Unterschied zwischen den trimeren und polymeren Phosphazenen deutlich.

Die Umsetzung in THF führt also entgegen den Erfahrungen aus der Synthese des Trifluorethoxy-substituierten Trimers $[(\text{TFeO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ 44 nicht zum vollständig substituierten Methoxyethoxy-Trimer $[(\text{MEO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ 45. Es stellt sich die Frage nach der Ursache und damit auch den möglichen Modifizierungen der Reaktion. Bei gleichen Randbedingungen besteht der einzige Unterschied der beiden Umsetzungen in der Verwendung eines anderen Alkohols zur Derivatisierung: die Reaktivität von MEOLi 42c scheint im Vergleich zu TFEOLi 43c nicht hoch genug, um unter identischen Bedingungen zum gleichen Substitutionsgrad zu führen. Eine Option besteht daher in einer weitergehenden Aktivierung des neuen Alkoholatanions MEOLi 42c (zum Beispiel über die Wahl eines anderen Lösungsmittels oder den Einsatz höherer Temperaturen) oder im Einsatz von mehr Äquivalenten Alkoholat 42c pro Chlorsubstituent.

Eine erste Alternative für THF als Lösungsmittel ist der von seinen Eigenschaften her vergleichbare Diethylether. Dieser wird in einer zweiten Variante als Lösungsmittel sowohl für die Synthese des Alkoholates 42c als auch als Lösungsmittel für das zugegebene cyclische Trimer 1 verwendet. THF und Diethylether weisen ähnliche Dielektrizitätskonstanten von $\epsilon_{\text{Ether}}=4.2$ und $\epsilon_{\text{THF}}=7.4$ auf und gehören beide zur Gruppe der schwach polaren Lösungsmittel. Die Dielektrizitätskonstante stellt einen groben Richtwert für die Solvatationsfähigkeit eines Lösungsmittels dar. Neben der Basizität und der Polarisierbarkeit ist die Solvation ein wichtiger Einflussfaktor für die Nukleophilie eines Anions, da sie die Geschwindigkeit und auch die Gleichgewichtslage einer Reaktion deutlich beeinflussen kann.¹³⁹ Polar aprotische Lösungsmittel wie THF und Diethylether haben darüber hinaus die glückliche Eigenschaft, Kationen sehr viel besser zu koordinieren als die zugehörigen Anionen.¹⁴⁰ In diesem Fall bedeutet das, dass die Alkoholat-Anionen TFeO^- und MEO^- durch die Solvation der Li^+ -Kationen durch THF bzw. Diethylether näherungsweise nackt vorliegen und somit eine erhöhte Reaktivität zeigen sollten.

Auch für diese Umsetzung ist der Reaktionsfortschritt im Vergleich zur Trifluorethoxysubstitution deutlich verlangsamt (siehe Abb. 6.3). Erst nach drei Tagen findet sich das vollständig derivatisierte Trimer $[(\text{MEO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ 45 im Reaktionsgemisch. Unter Beibehaltung der Reaktionsbedingungen dauert es mehr als zehn Tage, bis es als Hauptbestandteil vorliegt.

Zur Aufreinigung wird der gesamte Ansatz ebenfalls mit Wasser versetzt, um überschüssiges Alkoholat MEOLi 42c in den entsprechenden destillierbaren Alkohol MEOH 42a zu überführen. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Als problematisch zeigt sich nun die Wasserlöslichkeit von $[(\text{MEO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ 45. Die enthaltenen Lithiumsalze aus Reaktion und Aufarbeitung lassen sich nicht durch wässrige Extraktion entfernen und auch die Anwendung der Dialysierschauchmembran mit einer Ausschlussgröße 1000 g mol^{-1} ist nicht möglich ($M = 585 \text{ g mol}^{-1}$). Das derivatisierte Trimer 45 würde wie die niedermolekularen Verunreinigungen aus der Membran hindurchdiffundieren. Die Abtrennung von $[(\text{MEO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ 45 ist aber über eine Extraktion des Rückstandes mit Triethylamin NEt_3 möglich. NEt_3 löst das Trimer 45 sauber aus der Mischung heraus, die Li-Salze sowie der Rest an unvollständig substituiertem Trimer $(\text{MEO})_x\text{Cl}_{6-x}\text{P}_3\text{N}_3$ bleiben zurück (siehe Abb. 6.3).

$[(\text{MEO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ 45 zeigt im Vergleich mit $[(\text{TFeO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ 44 völlig andere Eigenschaften. Trimer 45 ist eine farblose bis blassgelbe zähflüssige Substanz und sehr leicht löslich in Wasser oder THF. Abb. 6.4 zeigt die entsprechenden ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren in D_2O .

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass der Ersatz von THF durch Diethylether keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit in dem Maße bewirkt, dass die Umsetzung von $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ 1 zum Methoxyethoxy-Derivat $[(\text{MEO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ 45 ähnlich schnell wie im Fall des Trimers $[(\text{TFeO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ 44 verläuft. Eine weitere Forcierung scheint aber über verschiedene andere Modifikationen möglich:

- (a) durch die Entfernung des Hexans, welches aus der Generierung des Alkoholates mit Hilfe von $^n\text{BuLi}$ im Reaktionsgemisch vorliegt. Es setzt die Reaktivität durch seine niedrige Dielektrizitätskonstante $\epsilon=1.88$ herab und sorgt so für eine zusätzliche Verlangsamung.
- (b) durch die Verwendung von Acetonitril anstelle von THF oder Diethylether als Lösungsmittel. Es weist mit $\epsilon=37.58$ eine signifikant höhere Dielektrizitätskonstante auf. Die Umsetzung sollte in diesem ebenfalls polar aprotischen Lösungsmittel deutlich schneller ablaufen.¹³⁵
- (c) durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur. Es ist zu erwarten, daß die Derivatisierungsreaktion bei höheren Temperaturen schneller zu vollständigen Umsetzungen durchläuft.

Für die noch folgenden vergleichenden Untersuchungen in Bezug auf das Verhalten und die Analysierbarkeit der trimeren sowie der polymeren Verbindungen ist die gewonnene Menge an Methoxyethoxy-Trimer sowie an Erkenntnissen über das chemische und physikalische Verhalten aller synthetisierten Trimere ausreichend. Klar ist, auf welchen We-

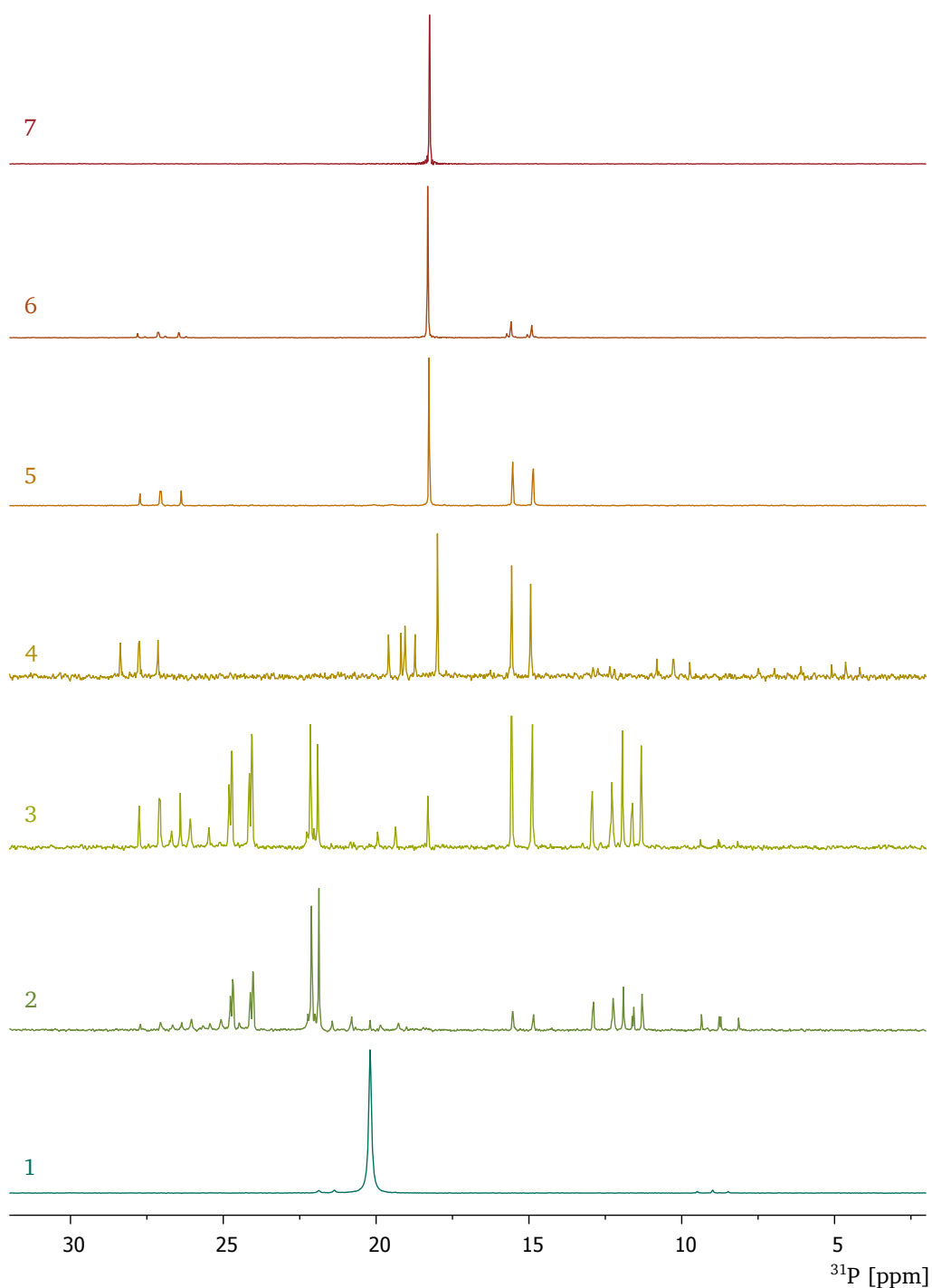


Abbildung 6.3.: ^{31}P -NMR-spektroskopische Verfolgung der polymeranalogen Umsetzung von $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ 1 mit MEOLi 42c zum Methoxyethoxy-substituierten Trimer $[(\text{MEO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ 45 (1-3 sowie 5-7: 121 MHz, THF-d8, 4: 121 MHz, D_2O). 1 NMR des Eduktes $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ 1. 2–6 NMRs der als Zwischenstufen gebildeten gemischt substituierten Trimere $(\text{MEO})_x\text{Cl}_{6-x}\text{P}_3\text{N}_3$ in verschiedenen Anteilen: 2 Umsetzung bei RT nach zwei Tagen, 3 nach drei Tagen, 4 nach vier Tagen, 5 nach zehn Tagen, 6 nach zwölf Tagen. 7 Die Extraktion des Produktgemisches mit NEt_3 liefert das nun als Hauptprodukt vorliegende $[(\text{MEO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ 45 in reiner Form.

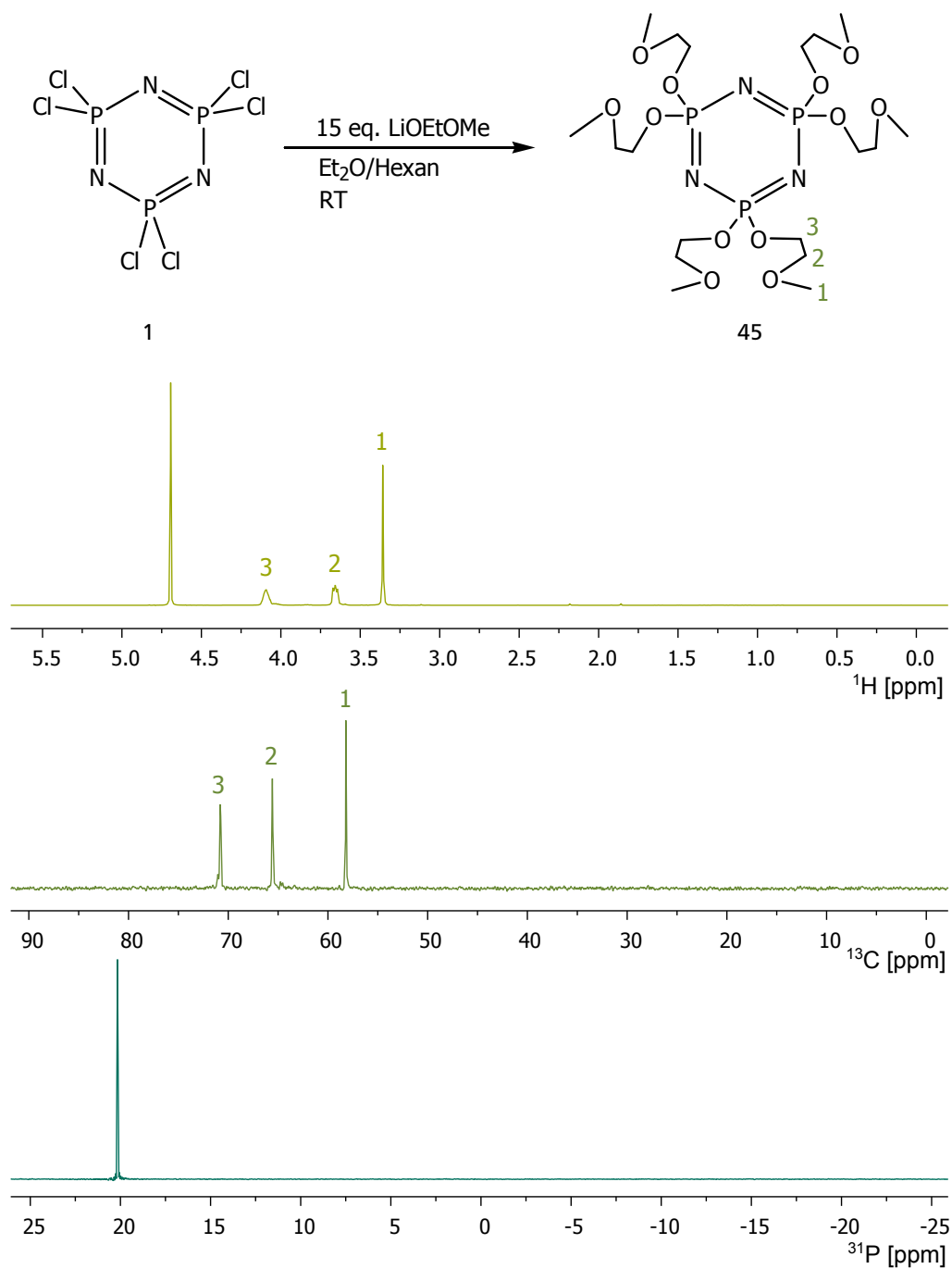


Abbildung 6.4.: ¹H, ¹³C, ³¹P-NMR des durch Extraktion mit Triethylamin gereinigten Methoxyethoxy-substituierten Trimers [(MEO)₂P=N]₃ 45 (d-THF). Die Substitution ist vollständig, es sind keine Anteile von teilsubstituiertem Trimer (CH₃OCH₂CH₂O)_xCl_{6-x}P₃N₃ mehr zu finden.

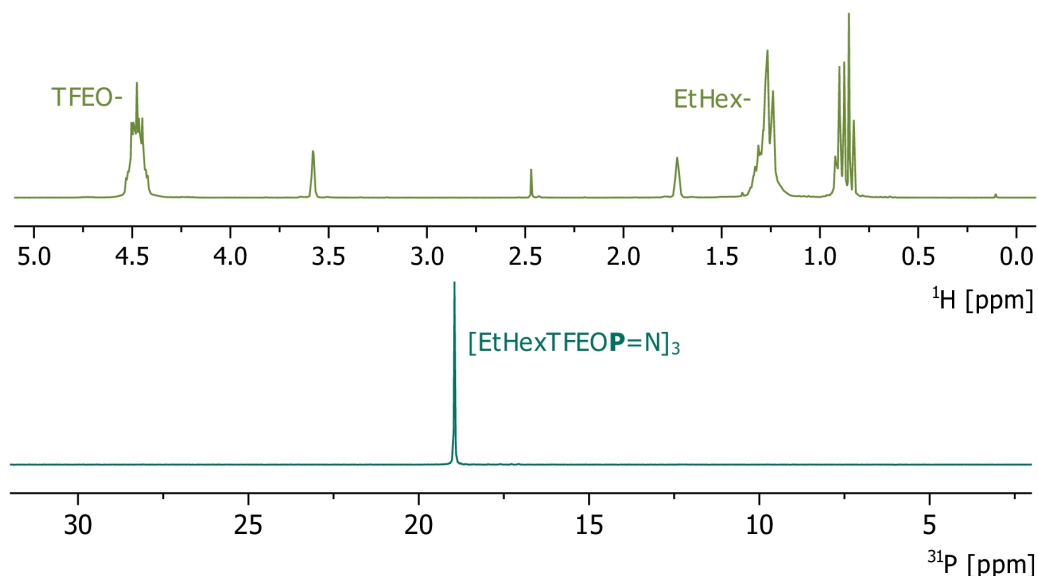


Abbildung 6.5.: ^1H und ^{31}P -NMR des symmetrisch substituierten Trimers $[(\text{EtHex})(\text{TFEO})\text{P}=\text{N}]_3$ 46. Im ^1H -NMR-Spektrum sind sowohl Anteile der Ethyl-hexyl-Seitengruppe, wie auch der Trifluorethoxy-Seitengruppe zu finden. Das Singulett im ^{31}P -NMR spricht für eine symmetrische Substitution mit je einem EtHex- sowie einem TFEO-Substituenten am P, auch wenn die Integrale des ^1H -NMR dieses nicht eindeutig belegen. Jedes andere Substitutionsmuster würde allerdings ein anderes Bild erzeugen (vgl. Abb. 6.3).

gen eine weiterführende Optimierung der Reaktion erfolgen kann. Zudem sind aus der Betrachtung der Reaktivität der Trimere Rückschlüsse auf das Verhalten der polymeren Äquivalente möglich. Es steht zu untersuchen, inwieweit die abgeschwächte Reaktivität der jeweiligen Alkoholate TFEOLi 43c und MEOLi 42c auch im Fall der Polyphosphazene zum Tragen kommt.

6.1.3 Tri(ethylhexyl)-tri(trifluorethoxy)cyclotriphosphazen

Neben der Anbindung der beiden Substituenten TFEOLi 43a und MEOLi 42a wurde auch die Umsetzung mit dem Grignardreagenz EtHexMgBr 47a und TFEOLi 43c zum gemischt substituierten Trimer $[(\text{EtHex})(\text{TFEO})\text{P}=\text{N}]_3$ 46 versucht. EtHexMgBr 47a wurde bereits erfolgreich als Seitengruppe in Phosphoranimin-Monomere eingeführt (siehe Abschnitt 3.2.2 auf Seite 36).

Cyclisches Trimer 1 wird in Diethylether mit einem leichten Überschuss in Bezug auf die Cl-Substituenten an Ethylhexylbromid versetzt und bei RT für 8 Tage gerührt. Zur Absicherung – die Umsetzung verlief nicht vollständig – wird der Ansatz mit einem Überschuss an Trifluorethanolat 43a versetzt und weitere 24 h bei RT gerührt.

Aus dem Reaktionsgemisch kann das symmetrisch substituierte Trimer $[(\text{EtHex})(\text{TFEO})\text{P}=\text{N}]_3$ 46 *nur* durch Sublimation rein isoliert werden. Sämtliche anderen Fraktionen enthalten stets weiterhin Reste an Mg^{2+} , das die Relaxation in der NMR-Spektroskopie derart beschleunigt, dass keine auswertbaren Signale mehr erhalten werden können.¹⁴¹ Eventuell würde hier die Aufnahme von Hochtemperatur-NMR-Messungen weiterhelfen. Abb. 6.5 zeigt das ^1H und ^{31}P -NMR des sublimierten Trimers. Die Verfolgung der Reaktion mittels ^{31}P -NMR zeigt ähnliche Aufspaltungsmuster, wie im Fall des MEO-substituierten Trimers $[(\text{MEO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ 45 (vgl. Abb. 6.3). Das Auftreten eines Singuletts spricht generell entweder für eine einheitliche Substitution mit TFEO- oder EtHex-Seitengruppen, oder aber für eine doppelte mit beiden, die dann allerdings symmetrisch sein muss. Im ^1H -NMR-Spektrum sind beide Substituenten in guter Stärke –wenn auch nicht im exakt zu erwartenden Verhältnis– zu finden. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass das erhaltene Trimer der Form $[(\text{EtHex})(\text{TFEO})\text{P}=\text{N}]_3$ 46 tatsächlich entspricht.

Vollständig Ethylhexyl-substituiertes Trimer konnte nicht isoliert werden. Es ist zu vermuten, dass die Ethylhexyl-Seitengruppe räumlich zu anspruchsvoll ist, um quantitativ anzubinden. Von Interesse wäre es, dies noch einmal gezielt zu untersuchen und ggf. auch andere Grignardreagenzien wie das ebenfalls bei den Phosphoraniminen erfolgreich eingesetzte MeMgBr zu verwenden. Auch für das Hochpolymer wurden Grignardreagenzien für die Einführung von Seitengruppen getestet (siehe Abschnitt 6.2.7 auf Seite 79), hier konnte ebenfalls keine vollständige Anbindung erzielt werden.

6.2 Modellreaktionen am Polymer

Im Hinblick auf polymeranaloge Umsetzungen an Polyphosphazenen wurden viele unterschiedliche Parameter in dieser Arbeit untersucht, auch in der Literatur sind hierzu verschiedene Ansätze zu finden.

Die **Aktivierung** der Seitengruppen kann auf verschiedene Arten erfolgen. In der Regel ist es so, dass die Substituenten über eine Heteroatomverknüpfung an das Polymerrückgrat gebunden werden, meist in Form eines Alkohols oder eines Amins. In ersten Arbeiten aus den 1960er Jahren aktivierte Allcock¹⁴² die Alkohole MeOH, EtOH, TFEOH und PhOH durch Umsetzung mit Natrium. Die per se bereits exothermen Umsetzungen wurden unter Reflux geführt. 1997 verwendete Carriedo¹⁴³ Cs₂CO₃ und K₂CO₃ als milde Basen, um verschieden substituierte Phenole zu aktivieren. Diese Umsetzungen verliefen allerdings nur selten bei RT, sondern in der Regel nur unter Reflux gut. Song¹⁴⁴ knüpfte 2002 L-Isoleucinethylester in Form der Hydrochloride an Polyphosphazene an und setzte Triethylamin als Base in THF zu. Er führte diese Umsetzung zunächst bei 4 °C, dann bei RT. Die erhaltenen ³¹P-NMR-Spektren zeigen recht breite Signale, die auf eine nicht homogene und unvollständige Substitution hinweisen. Weitere mögliche Aktivierungen sind etwa über die Basen Na₂CO₃ oder K₂CO₃, über die Syntheserouten der Alkoholate über Na, NaH, NaNH₂ oder NaK⁸⁶ sowie KH, ⁿBuLi, Li oder LiH möglich. 2004 wurden in der einführenden Diplomarbeit⁵⁸ direkte Vergleiche zwischen reinem Methoxyethoxyethanol MEEOH 41a, dem mit elementarem Natrium gewonnenen MEEONa 41b sowie dem durch Umsetzung mit ⁿBuLi erhaltenen Lithiumalkoholat MEEOLi 41c gezogen. Einzig die Umsetzung mit dem Li-Alkoholat verläuft dabei bereits bei RT oder sogar unter leichter Kühlung. Die erhaltenen Ergebnisse favorisierten die Aktivierung über das Li-Alkoholat, da zum einen dessen Gewinnung, wie auch die Umsetzung mit dem Polyphosphazen bei niedrigen Temperaturen und zudem sehr zügig zu quantitativen Umsetzungen führte. Auch die Größe des verwendeten Überschusses kann in diesem Zusammenhang von Bedeutung sein.

Die **Vollständigkeiten** dieser Umsetzungen können ³¹P-NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Form und Lage der erhaltenen Resonanzsignale lassen Rückschlüsse auf die erfolgten Umsetzungen und deren Vollständigkeiten und Substitutionsmuster zu. Hochmolekulare Polyphosphazene (DP > 200) zeigen bei vollständiger Substitution in der Regel sehr scharfe Singulets im ³¹P-NMR. Bei niedrigeren DPs werden langsam die Endgruppen sichtbar, deren chemische Verschiebung sich von denen der kettenmittleren Glieder unterscheiden. Polyphosphazene mit einem DP nur etwas kleiner als 200 zeigen daher oft eine kleine Schulter im tieffeldverschobenen Bereich, währenddessen Polyphosphazene mit einem DP unterhalb 50 bereits scharf abgegrenzte Endgruppen aufweisen. Breite und aufgespaltene Signale, die während oder nach einer polymeranalogen Umsetzung im ³¹P-NMR sichtbar werden, lassen für Hochpolymere auf eine uneinheitliche Substitution schließen. Ausnahmen bilden hier lediglich Seitengruppen, die bedingt durch ihren sterischen Anspruch das eigentlich flexible Rückgrat in seiner Beweglichkeit einschränken und hierdurch für die einzelnen P-Atome unterschiedliche chemische Umgebungen bedingen. Diese Unterschiedlichkeit bildet sich auch in der Breite der Signale in den ³¹P-NMR-Spektren ab.

Auch die **Reaktionstemperatur** und die **Dauer der Umsetzung** haben einen wesentlichen Einfluss auf die Vollständigkeit der Polymeranalogen Umsetzungen. Die Wahl der Reaktionstemperatur ist hier abhängig von der Seitengruppe, deren Aktivierung sowie der Art des Phosphazens. Die niedermolekularen cyclischen Verbindungen, vor allem das Trimer, zeigen oft eine signifikant gestaffelte Reaktivität im Vergleich zum Polymer, das oft eher glatt und zügig reagiert und können so nicht für jede mögliche Seitengruppe als Referenzsystem herangezogen werden. Allerdings kann etwa die beobachtete schwierigere Umsetzung mit MeOLi 42c für das Trimer als Anhaltspunkt für eine eventuell auch beim Polymer schwierigere Umsetzung herangezogen werden. Die Unterschiede der Substituenten sowie deren Aktivierungen untereinander zeigen sich sehr ausgeprägt in der bereits zitierten Arbeit von Carriedo.¹⁴³ Je nach deren Art waren hier für erfolgreiche polymeranaloge Derivatisierungen Reaktionszeiten zwischen wenigen Minuten und mehreren Tagen bei RT oder gar Rückfluss notwendig.

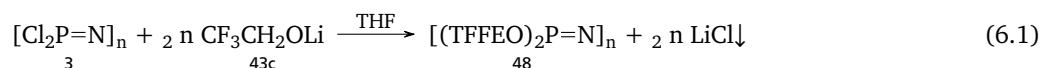
Für sterisch besonders anspruchsvolle Gruppen, die auch bei optimierten Reaktionsbedingungen nur unvollständig anbinden, empfiehlt sich die nachträgliche Umsetzung mit kurzkettigen und reaktiven Substituenten als eine Art „**Lückenfüller**“. Auch diese eigentlich triviale Umsetzung kann durch den räumlichen Anspruch der zuvor angebotenen Seitengruppe erschwert sein.¹³⁸ Bereits bei der Anbindung von Diethylamin mit zwei Alkylresten am Stickstoff kann eine nachfolgende Umsetzung mit einem kleinen Nucleophil so erschweren, dass auch dieses nur schwer quantitativ anbindet. In diesem Zusammenhang immer wieder diskutiert wird der metathetische Austausch von Seitengruppen. 1986 beschreibt Allcock (Co-)Substitutionen von Oligoethern und Trifluorethoxygruppen und findet hier in den Untersuchungen keinen Hinweis auf eine solche nachträgliche Substitution bereits angebotener Gruppen. 2003 jedoch kommt er hier zu anderen Schlüssen.¹⁰⁸ Allcock diskutiert hier sogar die gezielte Nutzbarkeit dieses metathetischen Austausches. Diese Beobachtung ist von besonderem Interesse im Hinblick auf die spätere Beständigkeit des fertigen Polymers gegen Feuchtigkeit, lässt sie doch vermuten, dass die Wahl der Seitengruppe einen erheblichen Einfluss auf diese hat.

6.2.1 Poly(bis-(trifluorethoxy)phosphazen)

Poly(bis-(trifluorethoxy)phosphazen) TFEP **48** ist eines der am besten untersuchten Systeme in Bezug auf die Gruppe der Polyphosphazene. MAGILL¹⁴⁵ beschreibt bereits 1984 die physikalischen Eigenschaften von TFEP **48**, das zu der damaligen Zeit auf thermischem Weg gewonnen wurde und Molekulargewichte von 500 000 und 80 000 aufwies – mit wie erwartet sehr breiten PDI > 10. Er untersuchte die Polymere im Bereich zwischen 25 und 250 °C mittels DSC, Dilatometrie und Röntgen-Diffraktometrie sowie im Hinblick auf Alterung und Kristallinität. Etwas später berichtet MAGILL über seine Studien mittels Festkörper-NMR zur Untersuchung des thermotropen (Mesophase) Übergangs T(1) von TFEP sowie der Temperaturabhängigkeit der Kristallinität von der thermischen Vorbehandlung.¹⁴⁶ Auch erste Anwendungen sind bereits erprobt: STAMPFL¹⁴⁷ veröffentlichte ihre Untersuchungen mit TFEP als Beschichtungsmaterial für medizinische Stents. Diese schnitten im Tierversuch sehr gut ab und zeigten dabei eine gute Biokompatibilität bei geringerer Neointimabildung sowie niedriger Thrombogenität.

In Bezug auf die Synthesen ist es auch hier die Arbeitsgruppe von ALLCOCK, die grundlegende Synthesen beschreibt.^{63,118} Ausgehend von der PCl₅-initiierten Polymerisation des Phosphoranimins **2** setzt er das erhaltene PDCP **3** in Dioxan mit TFEONa **43b** innerhalb von 1 h bei RT in THF um, konzentriert auf und fällt aus dest. Wasser aus. Zur Reinigung löst er erneut in THF und fällt weitere zweimal aus Wasser und einmal aus Hexan und erhält das reine Polymer als weißen Feststoff.

Nach den Erfahrungen aus der einführenden Diplomarbeit⁵⁸ sowie aus den trimeranalogen Umsetzungen hat sich das Li-Alkoholat **43c** im Vergleich mit TFEONa **43b** als die geeignetere Wahl herausgestellt. Für die polymeranalogen Umsetzungen wird darüber hinaus ausschließlich in THF gearbeitet, nicht in THF|Dioxan-Mischungen. Der Austausch der Cl-Substituenten setzt sofort nach Zugabe der Alkoholatlösung ein und gelingt in THF innerhalb weniger Stunden quantitativ. Der Fortschritt der Reaktion kann leicht am entstehenden LiCl-Niederschlag verfolgt werden, die Vollständigkeit wird dann mittels ³¹P-NMR sichergestellt.



Zur Aufarbeitung empfiehlt sich analog zum TFE-Trimer **44** die Reinigung mittels wässriger Dialyse. Wie das Trimer **44** fällt auch das Polymer **48** rein und quantitativ in der wässrigen Phase aus, während das noch enthaltene LiCl, das sehr gut in Wasser löslich ist, vollständig hinausdiffundiert. Der Verlauf der Dialyse kann mit einer Leitfähigkeitsmessung verfolgt werden und bestätigt über den exponentiellen Abfall der Leitfähigkeit die fortschreitende Reinigungsleistung der Dialyse. Abb. 6.6 auf Seite 74 zeigt die erhaltenen ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren einiger trifluorethoxy-substituierter Polyphosphazene, die sich über die eingestellten Kettenlängen unterscheiden. Ähnliche Spektren können auch mit endfunktionalisierten Polymeren erhalten werden (siehe Abschnitt 4.2.3 auf Seite 52 sowie Abb. 4.9 auf Seite 54). Hier sind die Endgruppen nicht nur im ³¹P-NMR sichtbar, sondern bedingt durch die aromatischen Substituenten in der Ph₃P=N-Endgruppe auch sehr gut im ¹H-NMR.

Neben der Aktivierung des TFEOH **43a** als Na- oder Li-Alkoholat wurden im Rahmen von Vernetzungsexperimenten auch Umsetzungen mit Cs₂CO₃ nach CARRIEDO¹⁴³ und DOYE¹⁴⁸ vorgenommen. Die Umsetzungen verliefen zwar erfolgreich, jedoch waren drastischere Temperaturen und über den äquimolaren Einsatz große Stoffmengen an diesem recht teuren Carbonat notwendig. Die erhaltenen Polymere zeigen darüber hinaus veränderte Eigenschaften (siehe hierzu Abschnitt 9.2 auf Seite 136). Für die reinen TFEO-Polymere wurde diese Methode daher nicht als Standard herangezogen.

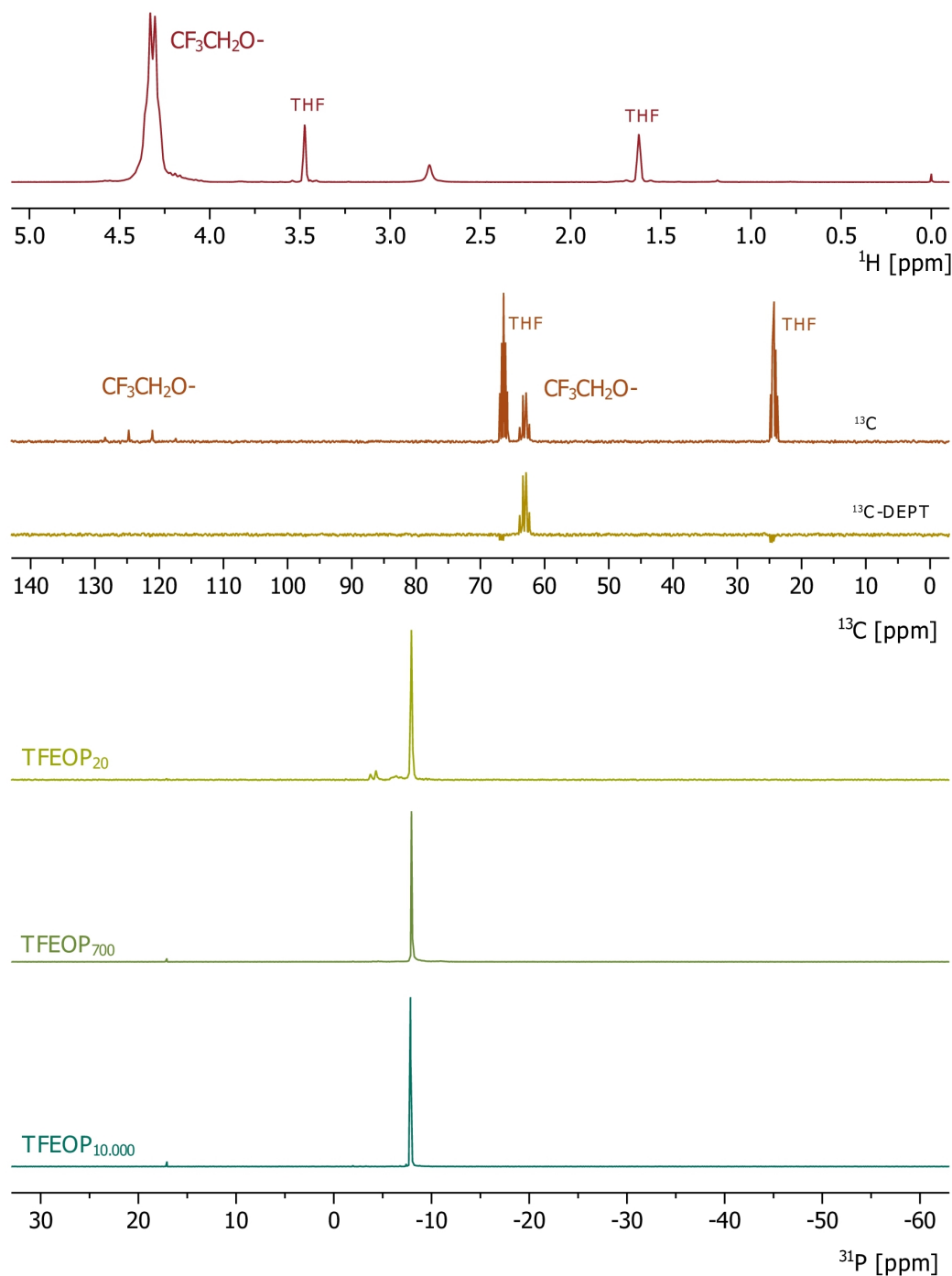


Abbildung 6.6.: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren verschiedener $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ -substituierter Polyphosphazene $[\text{TfEO}_2\text{P}=\text{N}]_n$ 48. Im ^1H -NMR sind die Protonen der Seitengruppe $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ - als Multipllett (Aufspaltung durch die NMR-aktiven Kerne ^{31}P und $^{6,7}\text{F}$) zu sehen. Die ^{13}C -NMR-Spektren enthalten zwei Signalgruppen. Zwischen 120 und 130 ppm findet sich die CF_3 -Gruppe, deren C-Signal durch die drei direkt angebundenen F-Substituenten zum Quartett aufgespalten ist, bei 63 ppm jenes der CH_2 -Gruppe, deren C-Signal ebenfalls durch die F-Substituenten als Quartett vorliegt. Die weiteren enthaltenen Signale stammen vom enthaltenen THF sowie als Artefakt enthaltenem Wasser. Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen die Abhängigkeit der erhaltenen Signale von der verwendeten Polymerisationsmethode sowie der eingestellten Kettenlänge: in den Spektren der Hochpolymere mit einem $\text{DP} \geq 700$ finden sich scharfe Singulett, die den ketteninneren $[\text{TfEO}_2\text{P}=\text{N}]$ -Gliedern entsprechen. Generell ist hier die Sichtbarkeit der Endgruppen weniger ausgeprägt, als bei PDCP selbst (vgl. Abb. 4.1 auf Seite 42). Das sehr kurzketttige TfEP_{20} zeigt nur noch vergleichsweise schwache Endgruppen.

6.2.2 Poly(bis-(methoxyethoxy)phosphazen)

Neben der sehr hydrophoben Seitengruppe TFEO- wurde in dieser Arbeit auch die sehr hydrophile Methoxyethoxy-(MEO)-Seitengruppe ausführlich untersucht und als Vergleichsstandard für verschiedene Analysemethoden neben TFEP 48 zur Funktionalisierung verschiedener Polymere eingesetzt. Die Umsetzung wird analog zu TFEP 48 in THF mit dem Li-Alkoholat MEOLi 42c durchgeführt und verläuft im Gegensatz zur Umsetzung mit dem Trimer innerhalb weniger Stunden quantitativ.



Auch die Aufarbeitung ist beim Hochpolymer leichter, als beim entsprechenden Trimer 45 und kann einfach durch Dialyse gegen Wasser vorgenommen werden. Das Molekulargewicht der Hochpolymere liegt oberhalb der Ausschlussgröße des Dialyseschlauches. Die Reinigungsleistung ist in diesem Fall im Vergleich zum TFEO-Polymer sogar deutlich besser, da MEP 49 nicht ausfällt, sondern in Lösung bleibt. Verunreinigungen können daher leichter aus den Polymerknäulen hinausdiffundieren.

6.2.3 Poly(bis-(methoxyethoxyethoxy)phosphazen)

MEEP 50 ist in der Literatur^{99,149} das Standardpolymer in Bezug auf Oligoethoxy-substituierte Polyphosphazene. Mit den Erfahrungen aus der einführenden Diplomarbeit wurde auch dieses für manche Untersuchungen in dieser Arbeit herangezogen, die synthetische Vorgehensweise entspricht der im Diplom entwickelten Methode.⁵⁸

Demnach wird PDCP 3 mit MEEOLi 41c in THF in einer glatt verlaufenden polymeranalogen Umsetzung zu MEEP 50 derivatisiert. Es bestätigte sich die einfachere Handhabbarkeit der Umsetzung mit ⁿBuLi im Vergleich zu elementarem Natrium, wie von ALLCOCK bzw. WIEMHÖFER et al.^{99,149} beschrieben. Entsprechend der Vorgehensweise für das homologe Polymer mit der kürzeren Oligoether-Seitengruppe MEP 49 gelingt auch hier die Reinigung leicht durch Dialyse gegen Wasser.

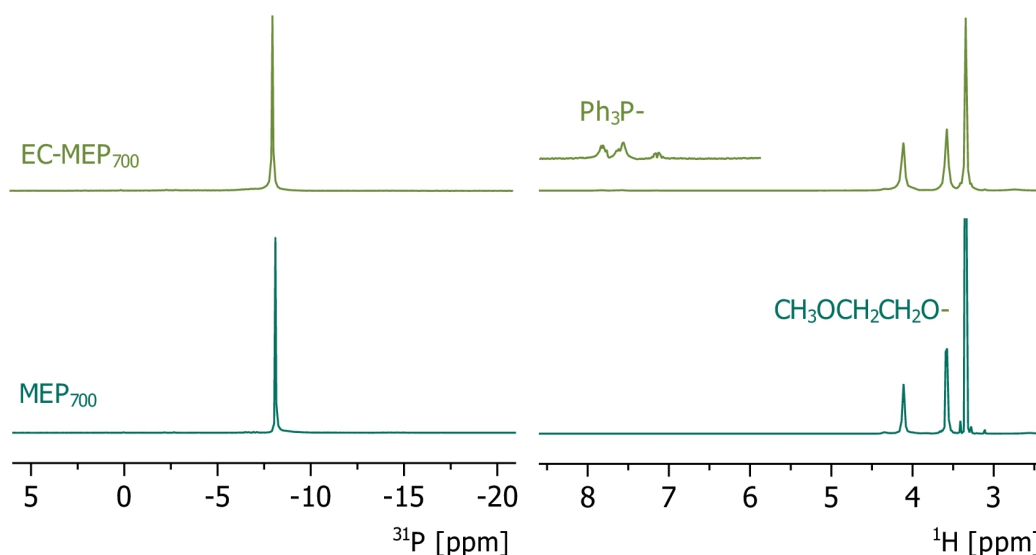
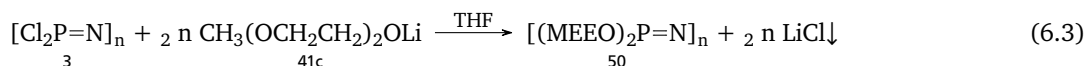


Abbildung 6.7.: ¹H und ³¹P-NMR-Spektren zwei verschiedener MEO-substituierter Polyphosphazene [MEO₂P=N]_n 49, eines endfunktionalisiert, eines nicht. Im ¹H-NMR sind die Protonen der Seitengruppe CH₃OCH₂CH₂O- in Form zweier Triplets für die beiden CH₂-Gruppen (4.1 ppm P–O–CH₂, 3.6 ppm CH₂–O–Me) sowie eines Singulets für die endständige CH₃-Gruppe (3.3 ppm). Das mit Ph₃P=N-endfunktionalisierte Polyphosphazen zeigt zudem zwischen 7.1 und 7.9 ppm drei Multipletts für die aromatischen Phenylgruppen. In den ³¹P-NMR-Spektren ist jeweils ein reines Singulett zu sehen, wie für Polyphosphazene mit 700 WE zu erwarten.

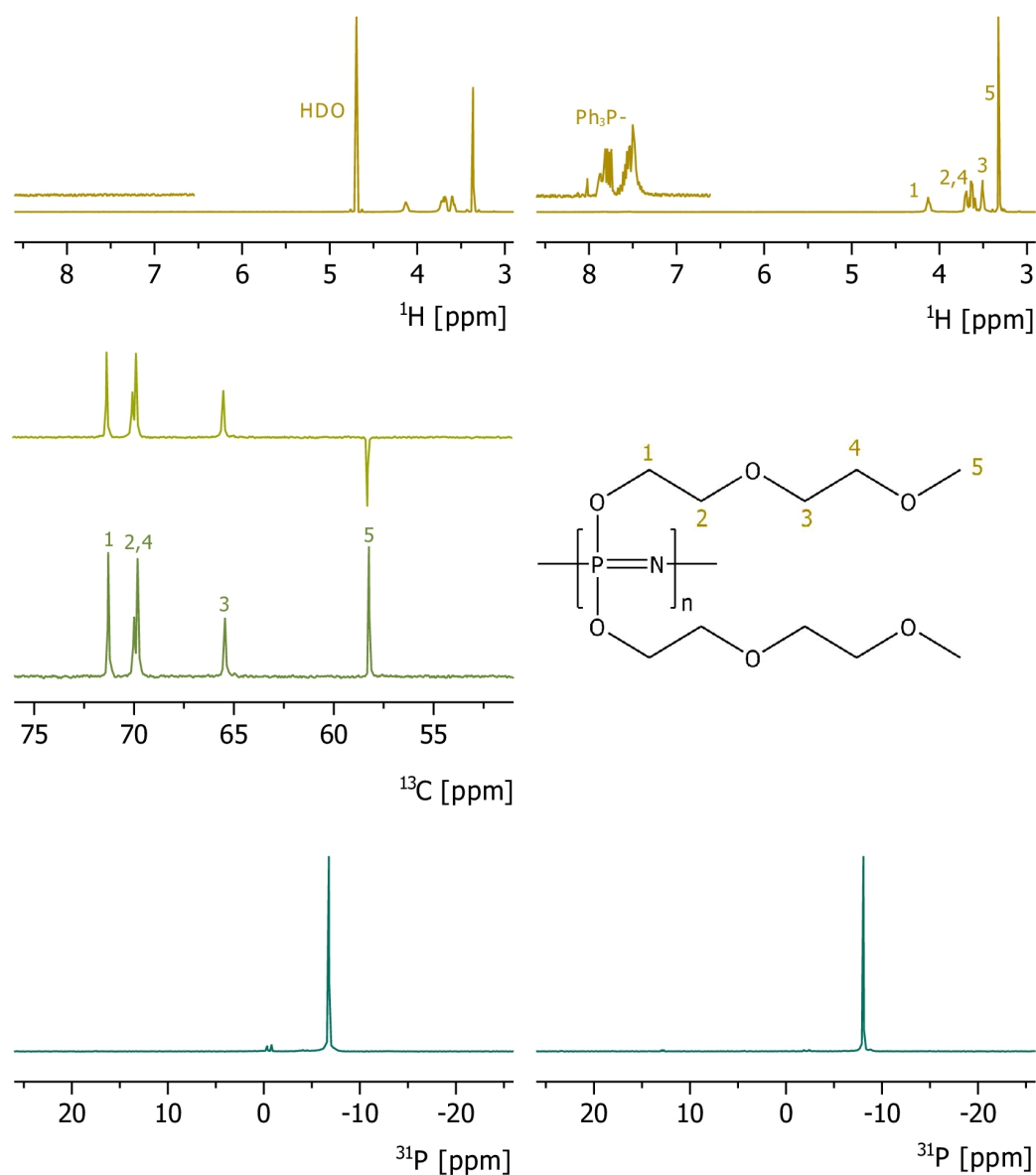


Abbildung 6.8.: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren zwei verschiedener MEEO-substituierter Polyphosphazene $[\text{MEEO}_2\text{P}=\text{N}]_{700}$ 49, eines endfunktionalisiert, eines nicht. Im ^1H -NMR sind die Protonen der Seitengruppe $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}-$ in Form mehrerer Triplets für die CH_2 -Gruppen sichtbar, einige davon überlagern sich bedingt durch ihre Ähnlichkeit (4,1 sowie drei Triplets zwischen 4,5 und 4,7 ppm). Die endständige CH_3 -Gruppe erscheint als Singulett bei 3,3 ppm. Das mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}$ -endfunktionalisierte Polyphosphazene zeigt zudem zwischen 7,1 und 7,9 ppm drei Multipletts für die aromatischen Phenylgruppen. Auch in den ^{13}C -NMR-Spektren sind die einzelnen Signale der ^{13}C -Atome der Seitengruppe zu erkennen, die Phenylgruppen sind hier allerdings bedingt durch die schlechtere Ansprechbarkeit im NMR nicht aufgelöst. In den ^{31}P -NMR-Spektren ist jeweils ein reines Singulett zu sehen, wie für Polyphosphazene mit 700 WE zu erwarten.

Abb. 6.8 auf Seite 76 zeigt ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren für zwei MEEP mit je 700 Wiederholungseinheiten (das entspricht der Standard-Maximallänge für PCl_5 -initiierte Polyphosphazene). Eines davon wurde direkt nach der Polymerisation derivatisiert, für das andere wurde das Endgruppenmonomer $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$ **33** mit PCl_5 initiiert und dann das wachstumsfähige $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ **2** aufpolymerisiert, endfunktionalisiert und anschließend ebenfalls mit MEEOLi **41c** polymeranalog umgesetzt (siehe hierzu auch Abschnitt 4.2.3 auf Seite 52). Die erfolgreiche Endfunktionalisierung lässt sich auch für MEE-Polyphosphazene in den erhaltenen ^1H -NMR-Spektren ablesen.

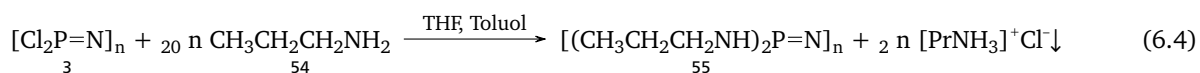
6.2.4 Poly(bis-(phenethoxy)phosphazen)

Die Einführung aromatischer Seitengruppen wird über die polymeranaloge Umsetzung von PDPCP **3** mit Lithium-2-Phenylethanolat **51b** versucht. PDPCP wird als einfaches sowie als endfunktionalisiertes Precursorpolymer mit einem DP von je 700 vorgelegt und in einer Toluol|THF-Mischung mit PhEtOLi **51b** umgesetzt. Aus der Umsetzung mit einfachem PDPCP **3** kann allerdings ausschließlich cyclisches Trimer erhalten werden – dieses aber vollständig mit PhEtO -Seitengruppen derivatisiert. Die Einführung dieser Seitengruppe scheint einen destabilisierenden Effekt auf das Polymer auszuüben. Dieser Effekt ist aus der Literatur gerade für aromatische Seitengruppen nicht unbekannt. Bereits 1966 beschrieb Allcock¹⁴² die Umsetzung von PDPCP **3** mit verschiedenen Natrium-Phenolat und beobachtete die Depolymerisation des Polymers. Er führte dies auf eine π -Wechselwirkung der phenylischen Seitengruppe zurück, die in die elektronische Struktur des Rückgrates destabilisierend einwirke.

Interessanterweise kann aus der Umsetzung des endfunktionalisierten PDPCPs **3** Phenethoxy-substituiertes Polymer **52** erhalten werden. Zwar entsteht auch hierbei cyclisches Trimer, jedoch mit nur einem geringen Anteil, das leicht abgetrennt werden kann. Die Einführung der endständigen $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}$ -Schutzgruppen scheint die Depolymerisation zu unterdrücken bzw. sie ganz zu verhindern.

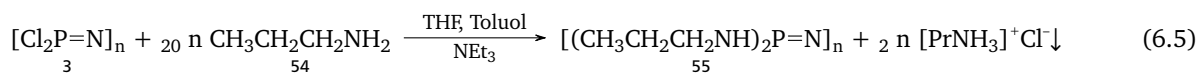
6.2.5 Poly(bis-(n propylamino)phosphazen)

Auch Amine können polymeranalog die im PDPCP **3** enthaltenen Chlorsubstituenten ersetzen. Um deren Eigenschaften zu untersuchen, werden im Folgenden ein primäres und ein sekundäres Amin mit PDPCP umgesetzt und die jeweiligen Einflussgrößen untersucht und verglichen. Die beiden Amine sind n Propylamin $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ **54** und Di- n Propylamin $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ **56**. Wie bei der Anbindung des Aminphosphonsäureesters werden die Amine zur Entfernung von enthaltenem Wasser mit $^n\text{BuLi}$ versetzt und anschließend i. Vak. destilliert.



Die Umsetzung eines großen Überschusses Propylamin **54** (10 eq. bzgl. Cl) mit PDPCP **3** in einer Mischung aus Toluol und THF gelingt innerhalb von 12 h unter Rückfluss in guten Ausbeuten. Während der Umsetzung fällt ein weißer Niederschlag aus, der als $[\text{PrNH}_3]\text{Cl}$ identifiziert werden kann.⁹⁹ Das Polymer bleibt in Lösung und kann durch Dialyse gegen Wasser gereinigt werden.

Die erhaltenen Spektren zeigen polymertypische verbreiterte Signale, die den Propylseitengruppen zugeordnet werden können. Im ^1H -NMR zeigt sich darüber hinaus auch ein Signal, das dem protonierten Stickstoff entspricht. Vermutlich wirkt die Seitengruppe als ihr eigener Aktivator und nimmt das während der Umsetzung frei werdende Proton auf. Darüber hinaus findet sich im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett für das Amin-substituierte Rückgrat bei einer chemischen Verschiebung von etwa 2 ppm, das allerdings auf der tieffeldgelegenen Seite eine weitere breite Signalgruppe zeigt. Diese könnte auf eine Protonierung des Rückgrates hinweisen. Um diese Protonierungen am Polyphosphazen zu umgehen, wird in einem zweiten Ansatz Triethylamin NEt_3 als tertiäre Base zugesetzt, die nicht in der Lage ist, polymeranalog anzubinden.



PDPCP **3** wird in THF, Toluol und einem 10fachen Überschuss an Triethylamin im Verhältnis zu Cl vorgelegt und langsam mit ebenfalls 10 eq. Propylamin **54** versetzt. Der sofort einsetzende voluminöse Niederschlag kennzeichnet die ablaufende Derivatisierungsreaktion. Nach 48 h unter Rückfluss und einer Dialyse gegen Wasser kann auch dieses Polymer in guten Ausbeuten erhalten werden. Die erhaltenen NMR-Spektren jedoch zeigen nur einen geringen Unterschied zu dem ohne zusätzliche Base gewonnenen Polymer **55**, allerdings sind die Signale besser aufgelöst und scheinen eventuell auch auf niedermolekulare cyclische Nebenprodukte zurückzuführen sein.

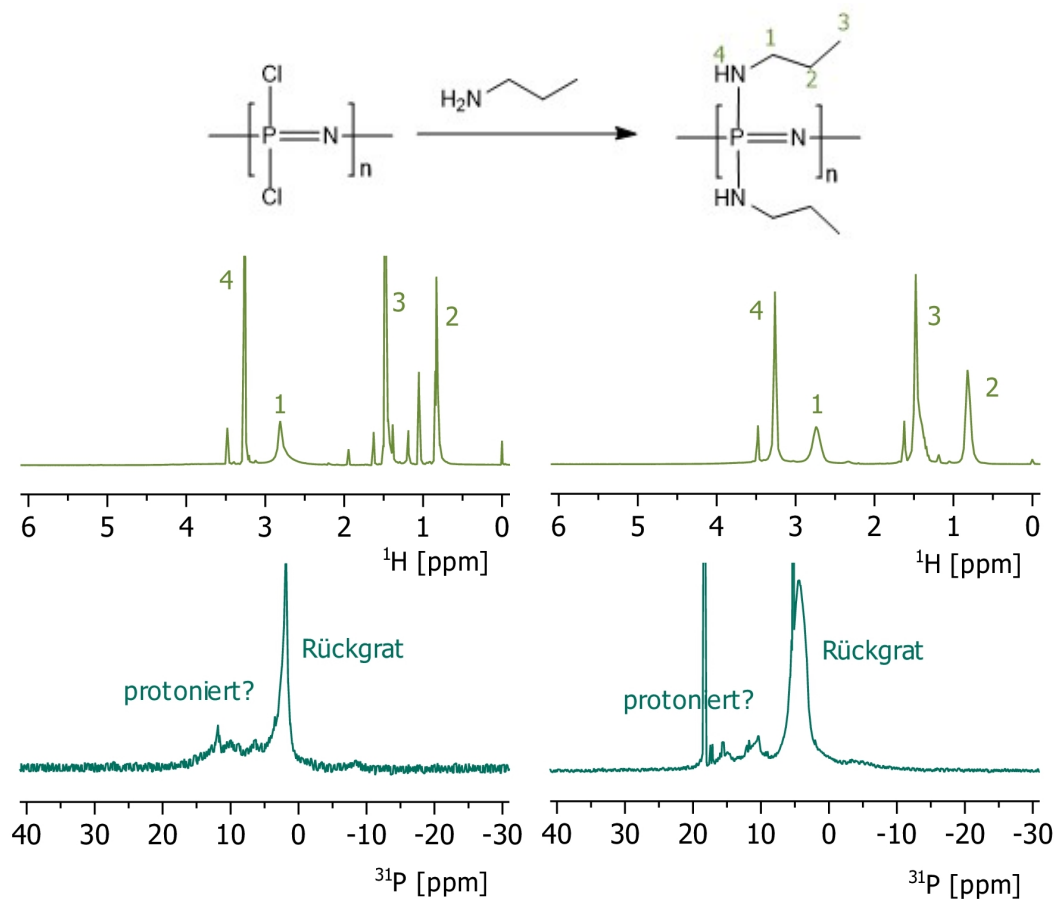
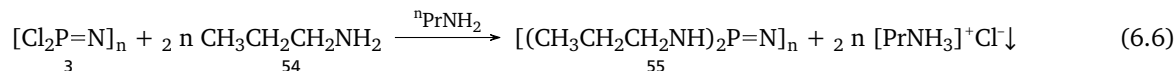


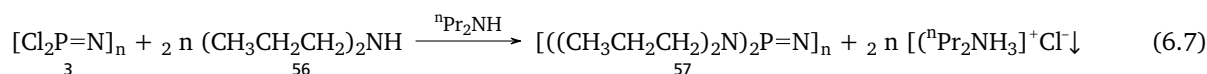
Abbildung 6.9.: ^1H und ^{31}P -NMR-Spektren der Umsetzungen mit n-Propylamin, alle polymertypisch verbreitert. Die Derivatisierung in THF/Toluol mit einem 10fachen Überschuss an Base im Vergleich zu den Cl-Substituenten führt zu den auf der linken Seite zu sehenden Spektren. Die Signale der Protonen können den Propylresten zugeordnet werden, auch ein Signal für den protonierten Stickstoff ist zu finden. Analog zu den Spektren, die für die Anbindung des Phosphonsäureesters über ein Amin (siehe Abschnitt 5.2 auf Seite 63) ist auch in diesen ^{31}P -NMR-Spektren ein Signal kurz oberhalb von 0 ppm zu finden. Hinzu kommt allerdings eine Gruppe an Signalen, die leicht hochfeldverschoben sind und auf eine Protonierung des Rückgrates hindeuten. Der Versuch, diese Protonierung durch Zugabe einer weiteren tertiären Base, NEt₃, zu unterbinden, führt zu einem kaum veränderten Ergebnis (rechts).

Die Umsetzung in reinem Propylamin **54** als Lösungsmittel bei RT mit nur einer Restmenge Toluol, in der das Precursorpolymer **3** gelöst ist, verläuft innerhalb weniger Tage ebenso glatt. In diesem Fall fällt das Polymer während der Derivatisierung aus und wird zunächst durch Dialyse gegen THF und schließlich durch Fällern in Hexan gereinigt. Das erhaltene Polymer zeigt in den NMR-Spektren eine vollständige und einheitliche Substitution (siehe Abb. 6.10 auf Seite 80). Die Anbindung von primären Aminen ist folglich ohne weitere Aktivierung – einzig begünstigt durch einen großen Überschuss, der die als Beiprodukt entstehende HCl abfängt – einfach und vollständig möglich.



6.2.6 Poly(bis-(di-ⁿpropylamino)phosphazen)

Um die Anbindung von sekundären Aminen zu untersuchen, wird PDCP **3** mit Di-ⁿPropylamin **56** polymeranalog umgesetzt. Dabei ist zu erwarten, dass die Umsetzung aufgrund des sterischen Anspruches der Seitengruppe weniger einfach ablaufen wird.

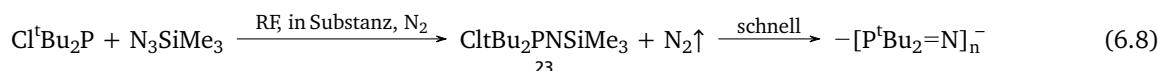


Mit den Erfahrungen aus der Anbindung des primären Amins **54** wird auch diese Umsetzung in Substanz vorgenommen. Di-ⁿPropylamin **56** wird im Überschuss vorgelegt und PDCP **3** unter Eiskühlung zugetropft, der Ansatz schließlich für 12 h unter Rückfluss gerührt. Der ausfallende Niederschlag enthält kein Phosphor, das Polymer bleibt in Lösung und kann durch Dialyse gegen THF isoliert werden. Das Polymer weist eine Kristallisationshemmung auf und kann zwischenzeitlich nur als farbloses Öl gewonnen werden, das jedoch nach einigen Tagen auskristallisiert. Die NMR-Spektren (siehe Abb. 6.11 auf Seite 81) zeigen polymertypische verbreiterte Signale, sowohl im ¹H-, als auch im ¹³C-NMR können die Signale den Propyl-Seitengruppen zugeordnet werden. Das ³¹P-NMR lässt jedoch auf eine unvollständige Substitution schließen, zudem scheint auch ein beträchtlicher Anteil an funktionalisiertem Trimer vorzuliegen, ebenfalls mit unvollständiger Substitution. Bedingt durch die Dialyse gegen THF kommt es hier nicht oder nur in geringem Umfang zu einer Hydrolyse, das erhaltene Polymer enthält dem ³¹P-NMR-Spektrum nach noch wesentliche Anteile an Cl-Substituenten.

Ein weiterer Versuch in Diglyme als Lösungsmittel (Diethylenglycol-dimethyl-ether) führt zu einem vergleichbaren Ergebnis, auch hier kann kein einheitlich substituiertes Polymer erhalten werden. In Bezug auf die Funktionalisierung mit Aminen zeigt dies, dass die vollständige Anbindung primärer Amine recht leicht gelingen kann, sekundäre Amine jedoch – und vermutlich um so schwieriger, je sterisch anspruchsvoller sie sind – weitaus schwieriger quantitativ polymeranalog anbinden. Es hat sich darüber hinaus auch gezeigt, dass es zwar generelle Ansätze gibt, wie eine polymeranaloge Umsetzung gelingen kann, dass jede Umsetzung für sich aber individuell optimiert werden muss – je nach Eigenart der anzuknüpfenden Gruppe.

6.2.7 Poly(bis-(ethylhexyl)phosphazen)

In Fortführung der Versuche zur Derivatisierung der cyclischen Trimere mit Grignardreagenzien (siehe Abschnitt 6.1.3 auf Seite 71), wird auch versucht, PDCP **3** mit diesen polymeranalog umzusetzen. Einen ersten Eindruck eines Polyphosphazens mit direkt P-C-verknüpften Seitengruppen konnte aus der Autopolymerisation des Monomeren Cl^tBu₂P=N–SiMe₃ **23** gewonnen werden (siehe Abschnitt 3.2.2 auf Seite 35). Das funktionalisierte Monomer polymerisierte in situ während der Synthese und führte zu einem gelben filmbildenden Feststoff, der sehr gut in Dichlormethan und nur schlecht in Toluol löslich ist, die erhaltenen Spektren bestätigen die Bildung des entsprechenden Polymers.



Ein weiterer Eindruck über das Verhalten von PDCP **3** bei der Umsetzung mit metallorganischen Reagenzien wird bei der Umsetzung von PDCP mit ⁿBuLi in der Kälte erhalten. Bei der tropfenweisen Zugabe des Butyllithiums fällt ein voluminöser cremefarbender Niederschlag aus, der schließlich die Viskosität des Reaktionsansatzes so erhöht, dass ein Rühren nicht mehr möglich ist. Eine NMR-Analyse bringt allerdings keine Erklärung.

Nach der Synthese des Ethyl-hexyl-substituierten cyclischen Trimeren wird auch die Einführung der Ethylhexylseitengruppe in das Polymer versucht. Ethylhexylmagnesiumbromid wird in einem leichten Überschuss vorgelegt und der Ansatz nach Zugabe der PDCP-Lösung unter Reflux gerührt. Die Verfolgung der Umsetzung mittels NMR-Analyse zeigt eine unvollständige Substitution durch die Alkylseitengruppen. Um das Polymer vollständig abzusättigen, wird der

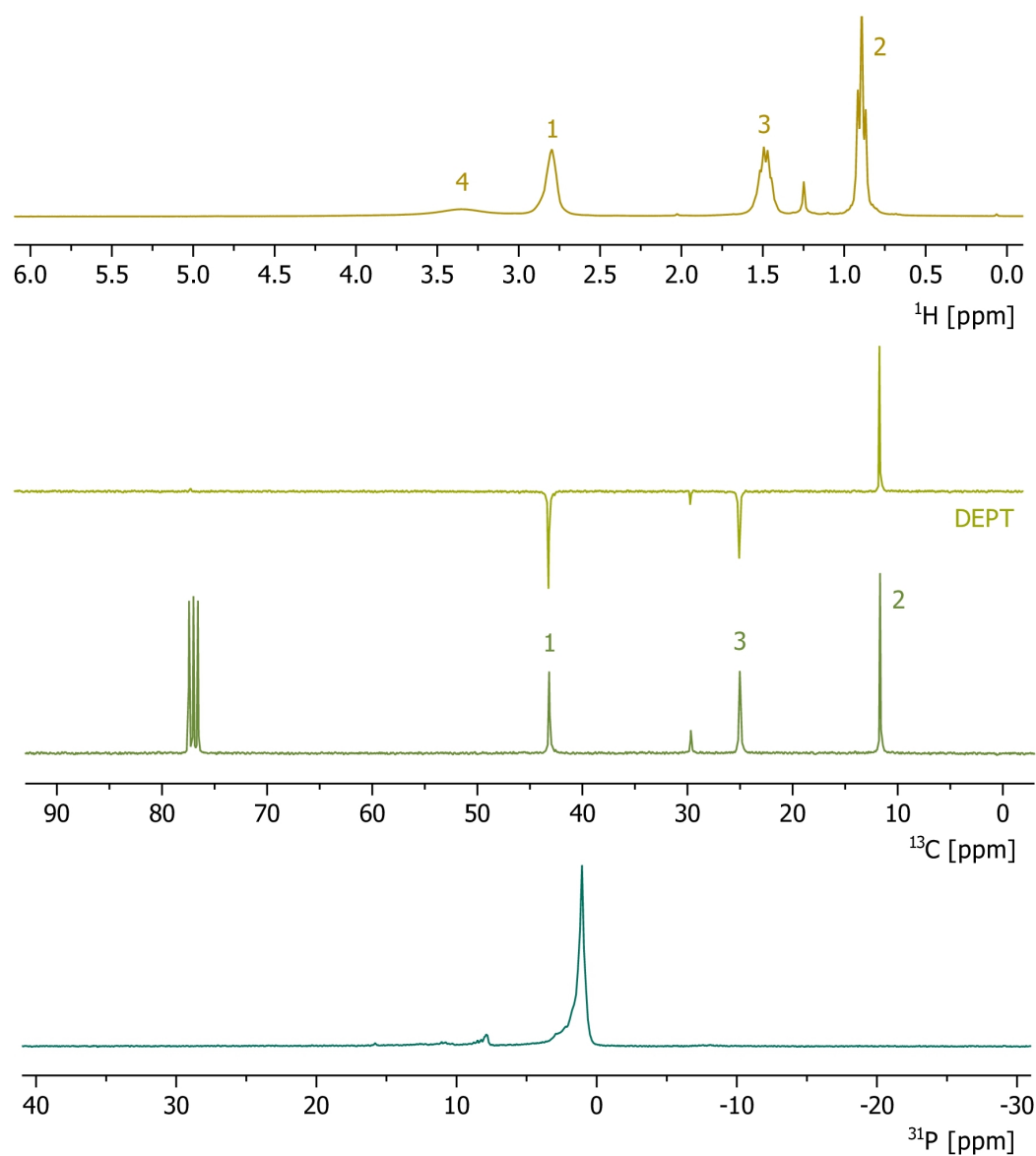


Abbildung 6.10.: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren der Umsetzungen von PDCP 3 mit n Propylamin nahezu in Substanz. In diesem Fall ist im ^{31}P -NMR ein recht scharfes Singulett für das Propylamin-substituierte Polyphosphazen 55 zu finden, begleitet von einem recht kleinen Singulett, das dem aminfunktionalisierten Trimer zugeordnet werden kann. Eine Protonierung des Rückgrates ist nicht mehr zu beobachten.

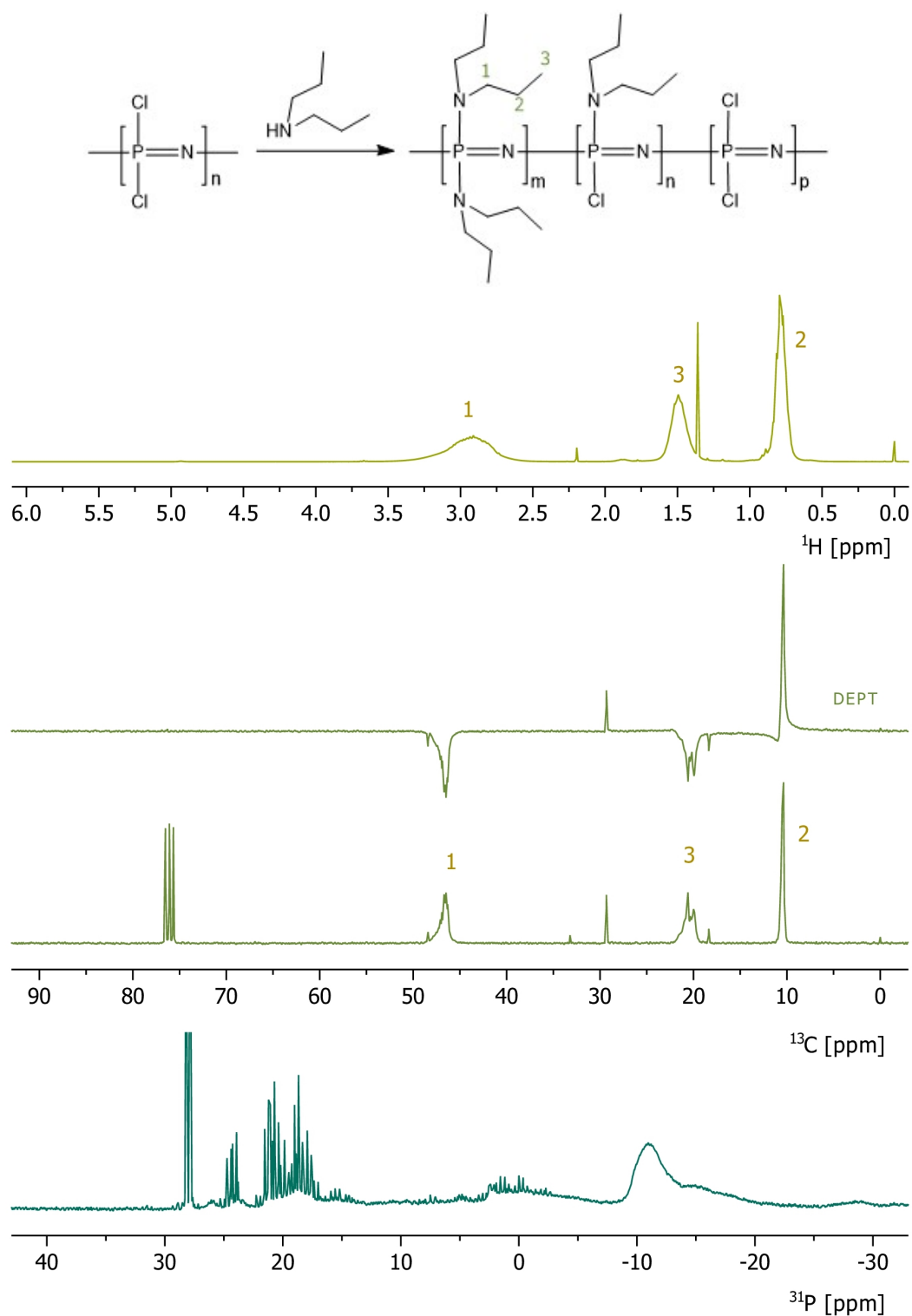
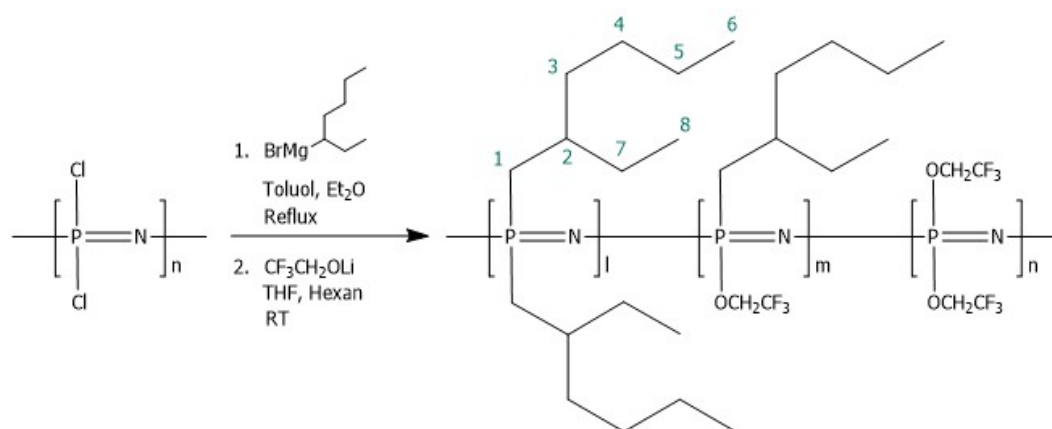


Abbildung 6.11.: ¹H, ¹³C und ³¹P-NMR-Spektren der Umsetzungen von PDCP 3 mit Di-*n*-Propylamin nahezu in Substanz. In den ¹H und ¹³C-NMR-Spektren finden sich die Signale der Dipropylamin-Seitengruppen. Das ³¹P-NMR-Spektrum lässt jedoch auf eine unvollständige Substitution schließen, zudem scheint auch cyclisches Trimer enthalten zu sein. Zwischen 15 und 30 ppm finden sich Signale für Trimer, das ebenfalls eine Teilsubstitution zeigt. Die Dialyse erfolgte gegen THF, es kann daher davon ausgegangen werden, dass das Polymer trotz der Teilsubstitution *nicht* oder nur in geringem Umfang hydrolysierte. Die erhaltenen Polymersignale im ³¹P-NMR sprechen für eine gemischte Substitution aus Dipropylamin- und Cl-Substituenten, eine Di-Substitution mit Cl- bzw. Dipropylamin-Substituenten scheint nur untergeordnet vorzuliegen.

Ansatz mit einem Überschuss an $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OLi}$ 43c versetzt und über Nacht gerührt. Der während der Reaktion ausfallende Niederschlag wird von der überstehenden Lösung getrennt, er ist in allen untersuchten Lösungsmitteln unlöslich. Die überstehende Lösung wird eingeeengt und gegen Wasser dialysiert. Auch im Dialyseschlauch kommt es zu einer Niederschlagsbildung, Lösung und Niederschlag werden getrennt voneinander untersucht. Die NMR-spektroskopische Untersuchung beider Fraktionen zeigt eine hohe Übereinstimmung (siehe Abb. 6.12 auf Seite 83), wenn sich auch die Löslichkeit beider Fraktionen deutlich unterscheidet: die als Niederschlag erhaltene ist weder in Wasser, noch in THF oder Chloroform löslich, die lösliche Fraktion um so besser. Beide Fraktionen sind honigartige, farblose und opake Polymere.

In Abb. 6.12 ist für die beiden Fraktionen ein Vergleich der NMR-Spektren gezeigt. Trotz der bisher gefundenen hohen Reaktivität des Lithium-Trifluorethanolates kann in den ^1H und ^{13}C -NMR-Spektren keine Anbindung festgestellt werden, die Signale der Ethyl-hexyl-Seitengruppen hingegen sind gut aufgelöst. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass das erhaltene Polymer ausschließlich Ethyl-hexyl- und Chlorosubstituenten aufweist. Dieses Phänomen ist in der Literatur nicht unbekannt: ALLCOCK¹³⁸ schreibt, dass der sterische Anspruch einer Seitengruppe – hier erwähnt er bereits Diethylamin! – nicht nur Einfluss auf die Vollständigkeit der Substitution mit der eigentlichen Seitengruppe hat, sondern auch auf die Vollständigkeit einer nachfolgenden Umsetzung mit einem kleinen wenig räumlich anspruchsvollen Nucleophil. Diese Beobachtung wurde auch hier für die Umsetzung mit Dipropylamin (siehe Abschnitt 6.2.6 auf Seite 79) gemacht. Die Unvollständigkeit dieser Umsetzung könnte also durch den sterischen Anspruch der bereits angebondenen Seitengruppen bedingt sein. Dass dies nicht unbedingt ein Nachteil sein muss, zeigt ein anderes von ALLCOCK beschriebenes Beispiel.¹³⁸ Nach den Erfahrungen, dass in der Regel im Polymer verbliebende Halogensubstituenten (meist Cl, hier F) zu Vernetzung und Abbau führen, fand er bei der Anbindung von Phenyl- und Trifluorethoxygruppen einen nur unvollständigen Austausch der Fluoratome. Der erwartete Abbau erfolgte, jedoch ausschließlich bei Polymeren mit einem F-Gehalt von über 10 %. Unter 10 % sorgte die sterische Abschirmung durch die Phenylsubstituenten dafür, dass kein Abbau auch bei intensivem Wasserkontakt nachweisbar war. Die Proben konnten über 1 Jahr lang ohne Zersetzung aufbewahrt werden.



(6.9)

Die Signale in den ^{31}P -NMR-Spektren sind ungewöhnlich breit. Eine der wesentlichen Ursachen könnte in der gemischten Substitution des Polyphosphazens begründet liegen. Wie das aus der Autopolymerisation des Phosphoranimins 23 erhaltene Poly-(bis-(t Butyl)phosphazen) 25 zeigte, liegen die chemischen Verschiebungen im Vergleich zu den bisher betrachteten alkoxy- und aminosubstituierten Polyphosphazen für Alkyl-substituierte Polyphosphazene tieffeldverschoben im Bereich von 30 ppm, auch in der Literatur sind Werte um 20 ppm zu finden.¹⁵⁰ In den ^{31}P -NMR-Spektren der beiden Ethyl-hexyl-substituierten Fraktionen sind drei ausgeprägte Signalberge zu finden, die vermutlich über eine gemischte Substitution, wie sie in Gleichung 16.53 dargestellt ist, erklärt werden können. Am weitesten tieffeldverschoben um 30 ppm findet sich demnach das doppelt-Ethylhexyl-substituierte Phosphazen, um -10 ppm das Signal für dasjenige mit ausschließlich noch verbliebenen Chloro-Substituenten und dazwischen im Bereich um 10 ppm das gemischtsubstituierte. Die stark unterschiedlichen chemischen Umgebungen der jeweiligen Phosphoratome mit der ihnen eigenen langreichweitigen Kopplung führt vermutlich zu diesen sehr breiten Signalen. Hinzu kommt ein Phänomen, das für Polymere nicht untypisch ist, allerdings eher im Festkörper-NMR zum Tragen kommt. Feste Strukturelemente führen zu breiten Signalen, flüssige und bewegliche zu schmalen, definierten.¹⁵¹ Die Ethyl-hexyl-substituierten Polymere weisen, wie oben beschrieben, eine nur schlechte Löslichkeit auf. Es ist daher davon auszugehen, dass in diesem Lösungszustand wesentliche Teile der Polymere in ihrer Beweglichkeit gehindert sind und somit Festkörper-artige Spektren erzeugen. Die erhaltenen Spektren mit den sowohl scharfen, als auch sehr breiten Signalen sind typisch für solche Systeme, ähnlich den Spektren, die man etwa von Flüssigkristallen erhält.¹⁵¹

In einer anschließenden Versuchsreihe werden die Reaktionsbedingungen variiert und untersucht, wie sich unterschiedliche lange Polydichlorophosphazene 3 bei diesen Umsetzungen verhalten. Bei diesen Synthesen wird darauf geachtet,

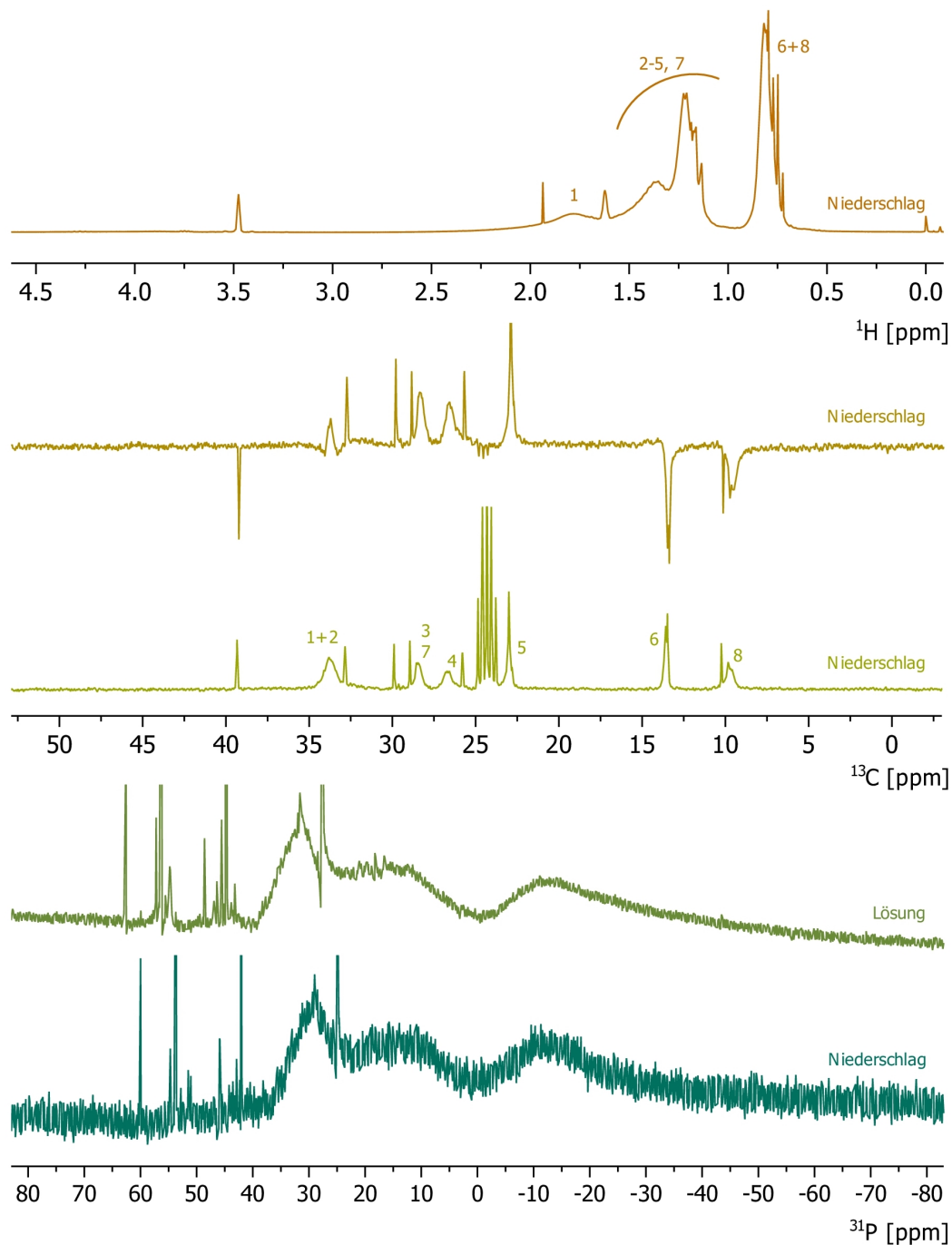


Abbildung 6.12.: NMR-Spektren des Ethyl-hexyl-substituierten Polyphosphazens, es enthält noch eine nicht unerhebliche Menge an Chloro-Substituenten. Abgebildet sind die NMR-Spektren des nach der Dialyse der Reaktionsmischung aus dem Dialyseschlauch erhaltenen Niederschlages sowie der Lösung. Diese sind trotz des stark verschiedenen Löslichkeitsverhaltens der beiden Fraktionen nahezu identisch. Die im ^{31}P -NMR zu findenden drei breite Signalgruppen sind aller Wahrscheinlichkeit nach auf die unterschiedlich substituierten Phosphorspezies zurückzuführen: die chemischen Verschiebungen Alkyl- und Chloro-substituierter Polyphosphazene sind stark verschieden, womit die erhaltenen ^{31}P -NMR-Spektren bei einer gemischten Substitution aus beiden intrinsisch sehr breit werden. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind die einzelnen Protonen und Kohlenstoffatome der Seitenkette gut erkennbar und deutlich verbreitert.

dass sowohl Mg, als auch das Grignardreagenz an sich stets im Unterschuss vorliegen. Auch auf die Umsetzung unter Rückfluss wird verzichtet, da die Reaktion des Grignardreagenzes mit PDCP 3 bereits an sich deutlich exotherm verläuft. Darüber hinaus wird keine nachträgliche Absättigung mit Hilfe eines Alkoholates vorgenommen. PDCP 3 mit Polymerisationsgraden von 700, 25 und 5 wird vorgelegt, das Grignardreagenz langsam zugegeben und mehrere Tage bei RT gerührt. Die erhaltenen Ergebnisse entsprechen den Umsetzungen aus den ersten Synthesen. Dabei zeigen sich in den ^{31}P -NMR-Spektren deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Fraktionen, die auch bereits in den PDCP-Spektren (siehe Abb. 4.1 auf Seite 42) zu finden sind. Oberhalb eines Polymerisationsgrades von etwa 200 zeigen Polyphosphazene bei einheitlicher Substitution ein Singulett, unterhalb treten zunehmend die unterschiedlichen Phosphoratome in Erscheinung. Auch makroskopisch kann eine mit dem Molekulargewicht korrelierende Unterscheidbarkeit festgestellt werden: alle Polymere sind wie bisher honigartig, je niedriger der Polymerisationsgrad wird, um so geringer wird deren Viskosität.

6.2.8 Ausblick

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass Hexachlorocyclotriphosphazen 1 und Polydichlorophosphazen PDCP 3 auf verschiedene Arten modifiziert werden können. Dabei konnten die unterschiedlichen Parameter bei den Umsetzungen identifiziert und weitgehend dahingehend optimiert werden, dass die Anbindungen quantitativ verliefen.

Die literaturbekannte Umsetzung des Trimers 1 zu den bekannten Derivaten Hexa(2,2,2-trifluorethoxy)cyclotriphosphazen 44 und Hexa(2-methoxyethoxy)cyclotriphosphazen 45 wurde durch die Verwendung der entsprechenden Lithium-Alkoholate optimiert, beide konnten in guten bis sehr guten Ausbeuten gewonnen werden. Darüber hinaus gelang auch die Synthese eines gemischt-substituierten Trimers mit direkt P-C-gebundenen Ethylhexyl- sowie Trifluorethoxyseitengruppen, das bisher nicht beschrieben wurde.

Am Polymer wurden ebenfalls Modellreaktionen mit verschiedenen Seitengruppen durchgeführt. Auch hier erfolgte die Orientierung zunächst an literaturbekannten Umsetzungen zu TFEP 48, MEP 49 und MEEP 50. Die nicht-literaturbekannte Anbindung über die jeweiligen Lithiumalkoholate konnte als beste Methode identifiziert werden. Darüber hinaus wurde auch die Anbindung von Aminen durchgeführt. Es zeigte sich, dass primäre Amine deutlich leichter vollständig anbinden, als sekundäre, und dass bei dieser Anbindung, die nicht über eine anionische Spezies abläuft, dringend eine weitere Base zugegeben werden muss, um frei werdenden Chlorwasserstoff aufzufangen.

Weiterhin wurde auch am Polymer die Einführung von Ethylhexyl-Seitengruppen untersucht. Polyphosphazene mit direkt P-C-gebundenen Seitengruppen werden in der Literatur nur über die thermische Polymerisation entsprechend funktionalisierter Monomere beschrieben. Die Substitution über das Grignardreagenz EtHexMgBr 47a gelang, die Umsetzung führte jedoch in keinem Fall zu einem quantitativen Austausch der Chlorosubstituenten. Die weitere Optimierung dieser Funktionalisierung wurde hier nicht weiter untersucht, könnte allerdings Inhalt weiterer Forschung sein, denn auch über diesen Weg wäre eine Funktionalisierung der Polyphosphazene mit Phosphonsäureseitengruppen möglich (siehe Abb. 6.14 auf Seite 86). Über ein entsprechendes Grignardreagenz könnte ein alkenylfunktionalisiertes Polyphosphazen erhalten werden, dass dann polymeranalog mit Dimethylphosphit zum entsprechenden Phosphonsäuresubstituierten Polymer umgesetzt werden könnte. Auch über ein entsprechend funktionalisiertes Phosphoranimin könnte diese Route zugänglich sein, die Polymerisation sollte in diesem Fall nicht thermisch vorgenommen werden. Beide Routen sind allerdings beide für sich recht aufwändig in der Umsetzung und der Optimierung der Syntheseparameter, weshalb in dieser Arbeit ein anderer Weg versucht wird.

Nach der erfolgreichen polymeranalogen Anbindung verschiedener Seitengruppen ist es daher nun zunächst von Bedeutung, die Parameter für die Stabilität der Polyphosphazene unter verschiedenen Bedingungen zu identifizieren. In Bezug auf die Anbindung der Phosphonsäuregruppen ist dies der nächste wichtige Schritt, um zu gewährleisten, dass die substituierten Polymere nicht nur deren eigene Synthese überstehen, sondern auch unter den Betriebsbedingungen einer Brennstoffzelle langfristig stabil sind. Hierzu werden eine Reihe von Kurz- und Langzeit-Stabilitätstests durchgeführt, die sowohl verschiedene pH-Werte, als auch Temperatureinflüsse betrachten. Diese werden ausführlich im nächsten Kapitel beschrieben.

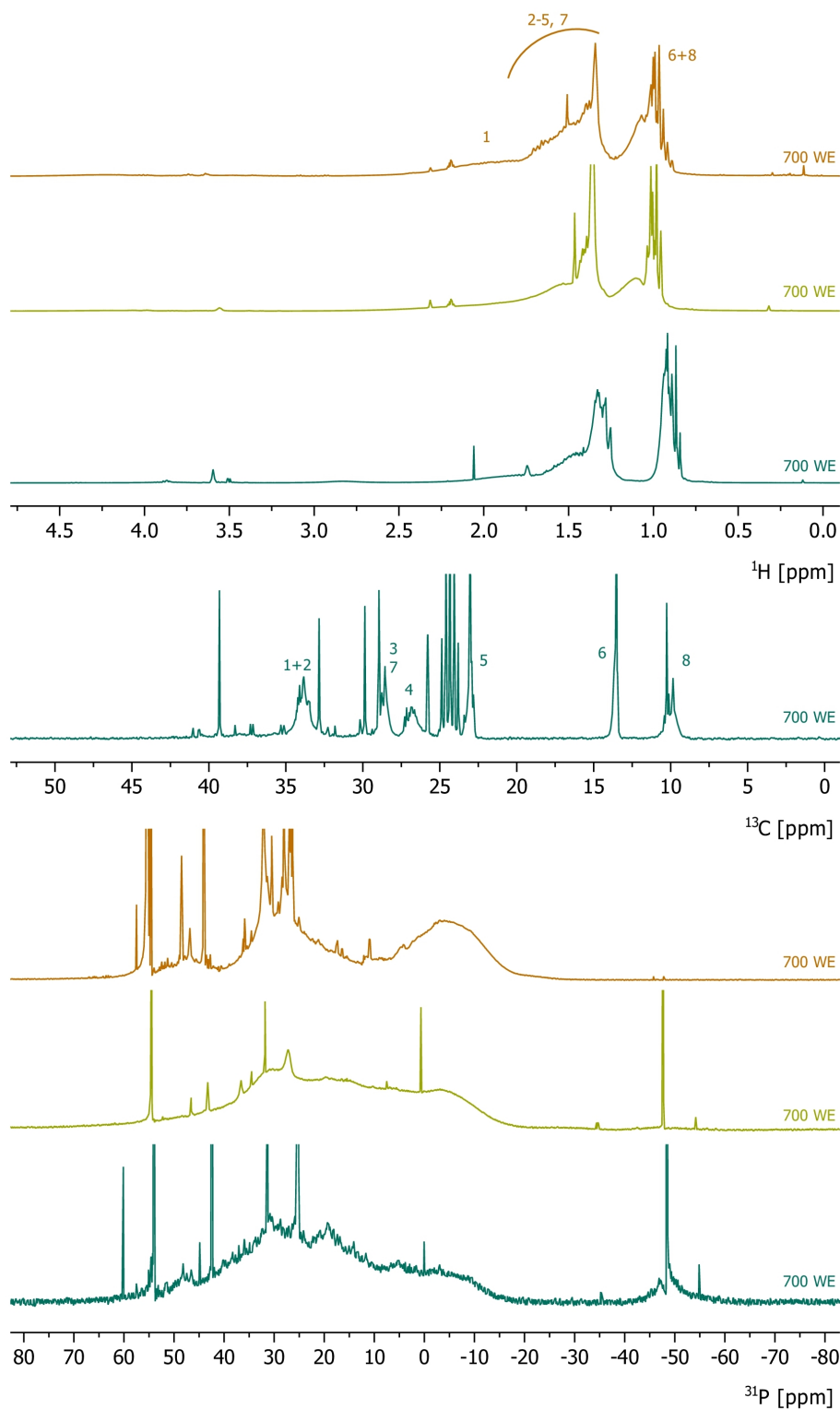


Abbildung 6.13.: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren Ethyl-hexylsubstituierter Polyphosphazene mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden von 700, 25 und 5. Wie in den Spektren der entsprechenden PDCP-Precursorpolymere 3 können auch hier Unterschiede in den ^{31}P -NMR-Spektren gefunden werden: in „kurzen“ Polyphosphazenen sind die einzelnen Phosphorspezies wie Endgruppen und ketteninnere Glieder eindeutig voneinander über ihre chemische Verschiebung unterscheidbar. Die Breite der erhaltenen Signalgruppen wird hier allerdings vermutlich mehrheitlich durch eine nichteinheitliche Substitution mit den Ethyl-hexyl-Seitengruppen hervorgerufen.

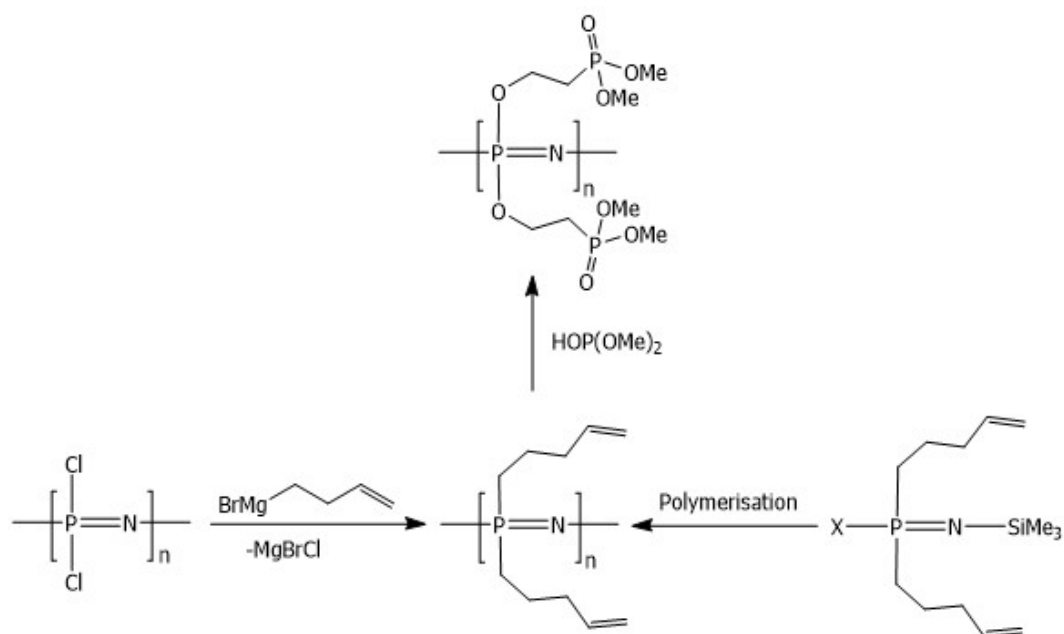


Abbildung 6.14.: Mögliche alternative Syntheseroute zu phosphonsäuresubstituierten Polyphosphazenen: Ankopplung von Phosphiten an endständige Vinylgruppen.

Teil V.

Stabile Polymere bei hoher Temperatur und Säurebelastung



7 Studien zu Stabilität und Abbaubedingungen

Wesentlich für die weiteren Funktionalisierungen der Polyphosphazene mit Phosphonsäuren ist die Klärung der grundsätzlichen Stabilität gegen extreme Umgebungsbedingungen, also hohe Temperaturen sowie hohe Säure- und Basebelastungen, wie sie in den Synthesen, der Aufarbeitung und nicht zuletzt unter den Betriebsbedingungen in den Brennstoffzellen auftreten können. Hierzu ist es wichtig, welche internen Faktoren die Stabilität der Polyphosphazene beeinflussen können und welche Möglichkeiten es gibt, deren Einfluss zu verringern.

7.1 Mögliche Kriterien für die Stabilität von Polyphosphazenen

Jegliche Anwendung erfordert eine gewisse und eigene Beständigkeit oder aber Ansprechbarkeit der Polyphosphazene gegenüber den jeweiligen Bedingungen. Beide – Beständigkeit oder Ansprechbarkeit – werden durch eine Reihe von Eigenarten und Besonderheiten bedingt, die sich zum Einen aus dem allgemeinen Aufbau der Polymere selbst und zum Anderen auch aus der jeweiligen Reaktionsführung ergeben.

Die Literatur beschreibt Polyphosphazene mit ganz unterschiedlichen Beständigkeiten. Viele Beispiele sind zu finden, die sich inhaltlich entweder mit einer außergewöhnlichen Stabilität oder aber mit dem Abbau der Polymere auseinandersetzen. Zwei Stichworte befinden sich dabei zunehmend im Blickpunkt der Forschung: *biodegradation* und *biocompatibility*. Die Bioabbaubarkeit steht immer für eine ausgesprochen geringe Stabilität, die in diesem Fall aber nicht als Nachteil zu betrachten ist. Materialien, die beispielsweise für Operationsnähte verwandt werden, müssen sich biokompatibel auflösen, dürfen bei ihrem Abbau keine gefährlichen Substanzen freisetzen oder gar den Heilungsprozess behindern.¹⁵² Doch auch das gegenteilige Verhalten kann der Fall sein: Biokompatible Materialien, die sich gerade durch eine sehr hohe Beständigkeit auszeichnen. Ein Beispiel hierfür ist Poly(bis(trifluorethoxy)phosphazen) TFEP **48**, welches aufgrund seiner ausgesprochen hohen Stabilität sogar als Stentmaterial¹⁵³ Verwendung findet.

Polyphosphazene können sich also durch ganz verschiedene Stabilitäten auszeichnen, können im wässrigen Milieu schnell und unauffällig abbauen oder sich über einen langen Zeitraum vollständig inert halten. Dabei sind einige Fragen besonders interessant zu betrachten: Welches sind die Kriterien für Stabilität, welche sorgen für einen raschen Abbau? Welches sind die Bedingungen, denen die Polymere genügen müssen, welche Grenzfälle sind zu beachten? Wie verläuft der Abbau, welche Zwischenstufen können beobachtet werden? Kann gar auf einen Abbaumechanismus geschlossen werden und wie kann der Abbau verfolgt werden? Ergeben sich Möglichkeiten, die Beständigkeit gezielt zu steuern?

Grundlegend für diese Betrachtungen ist die Frage nach dem Aufbau und den strukturellen Besonderheiten dieser Polymere. Allen Polyphosphazen gemein ist ihr anorganisches Rückgrat. Phosphor- und Stickstoffatome sind hier formal über alternierende Doppel- und Einfachbindungen miteinander verknüpft.^{60,63} Untersuchungen haben gezeigt, dass die Bindungen alle die gleiche Länge aufweisen, die Doppel- und Einfachbindungen also nicht lokalisiert sind. Ungewöhnlicherweise hat diese Delokalisierung aber keine besonders große Reichweite, sondern liegt räumlich begrenzt vor.^{61,62} Trotzdem konnte in Kapitel 16.8.2 gezeigt werden, dass PDCP in der kationischen PCl_5 -initiierten Polymerisation beidseitig wächst, beide Kettenenden also gleichberechtigt sind.

Die Einstellung der makroskopischen Eigenschaften geschieht über unterschiedliche Ansatzpunkte. Einer der wichtigsten ist die Wahl der Seitengruppen, die ausschließlich am Phosphor angebunden sind. Ihre Auswahl beeinflusst direkt Größen wie Hydrophilie oder Hydrophobie, hydrodynamisches Volumen in diversen Lösungsmitteln, UV-Detektierbarkeit, Möglichkeiten zur Komplexbildung und letztendlich auch die Beständigkeit in den verschiedenen Medien. Die Seitengruppen wirken dabei wie eine Hülle um das Rückgrat herum, schirmen dieses ab oder machen es vielleicht auch erst angreifbar.

Neben diesen Polyphosphazen-typischen Eigenschaften gibt es aber auch eine Reihe allgemeingültiger Kriterien, die für eine Bioabbaubarkeit – also einen Abbau im wässrigen Milieu – verantwortlich gemacht werden.¹⁵⁴ Wesentliche Faktoren sind demnach neben der chemischen Struktur und der Zusammensetzung unter anderem die Existenz ionischer Gruppen, Defektstellen entlang der Kette oder auch ad- und absorbierte Komponenten wie beispielsweise Ionen.

Aus dieser Übersicht heraus lassen sich nun wichtige Fragestellungen ableiten, deren gemeinsames Merkmal die Suche nach den möglichen Ansatzpunkten darstellt, die eine Instabilität bedingen könnten. Diese Ansatzpunkte können ganz unterschiedliche Ursachen haben, sie können sich aus der chemischen Zusammensetzung der Polymere ergeben, aus einer Empfindsamkeit des Rückgrates oder der Seitengruppen stammen, durch die Reaktionsführung bedingt sein. Auch einige weitere sind denkbar.

7.1.1 Stabilität der Dichlorophosphazene

PDCP **3** ist das Vorläuferpolymer für alle Umsetzungen. Dabei ist es zunächst gleich, ob das Polymer thermisch aus dem cyclischen Trimeren **1** oder PCl_5 -initiiert aus Chlorophosphoranimin **2** gewonnen wurde. Wichtig ist, die Chlorosubstituten-

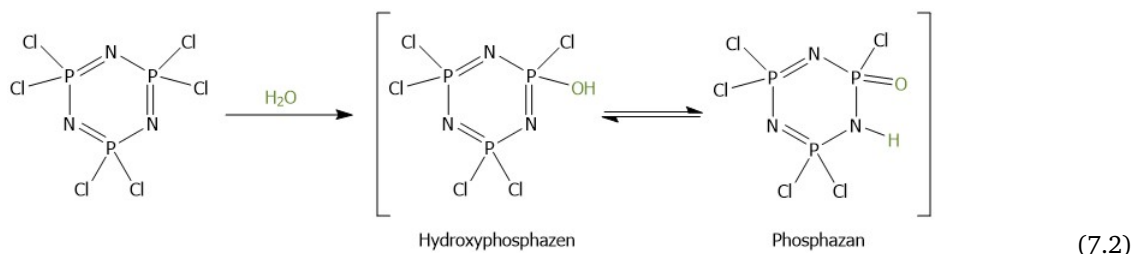
ten dieses ausgesprochen hydrolyselabilen Polymers vollständig polymeranalog auszutauschen, da dieses bereits von der in der Luft enthaltenen Feuchtigkeit angegriffen und schließlich zersetzt wird.^{152,155,156} Verbliebene Chlorosubstituenten im Zielpolymer können ebenso mit Feuchtigkeit reagieren und so zu einem Abbau des Polymers führen, weshalb nachfolgend auch die Stabilität und das Abbauverhalten von PDCP 3 betrachtet werden sollen.

Generell ist ein wesentliches Merkmal des Phosphors seine ausgesprochen hohe Oxophilie, die sich hier in einer erhöhten Hydrolyseempfindlichkeit äußert, oft aber als Triebkraft für organische Synthesen verwandt wird. Meist entstehen Phosphoroxide bzw. Ester der verschiedenen Sauerstoffsäuren als Reaktionsprodukte.¹⁵⁷

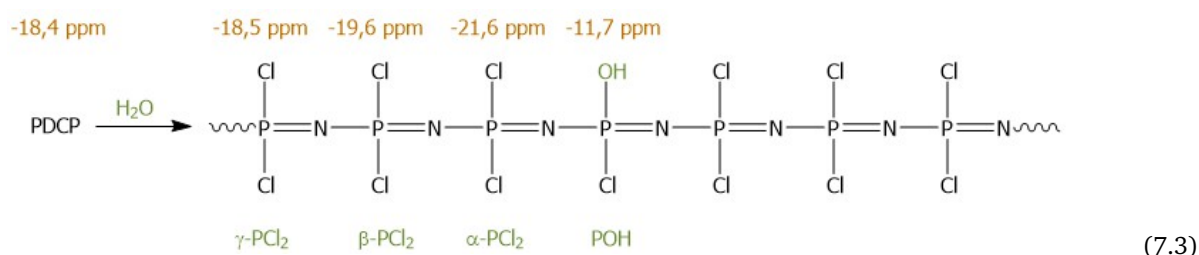
HAW und GABLER¹⁵⁵ befassten sich 1990 mit der Hydrolysestabilität des Trimeren in Lösung. Ihr Ziel war es, die ersten Schritte der Hydrolyse zu identifizieren, die Endprodukte – Phosphorsäure, Chlorwasserstoff und Ammoniak – sind bereits früher identifiziert worden.⁶³



Bei ihrer Analyse der ersten Strukturen der Hydrolyse beobachteten sie, dass die Anlagerung eines Wassermoleküls zur Hydroxyphosphazen- oder zur Phosphazan-Struktur unter Aufgabe der "Benzolstruktur" im Trimer führt.^{155,158} Das Gleichgewicht liegt dabei auf der Seite der Phosphazan-Struktur, nur im stark sauren Milieu liegt es auf der Seite des Hydroxyphosphazens. Die weitere Zugabe von Wasser führt zu einem weiteren Austausch der Chlorosubstituenten, und schließlich über den Abbau der Ringstruktur zur vollständigen Hydrolyse des Phosphazens.



Ein Jahr später veröffentlichten HAW und GABLER ihre Erkenntnisse über die Hydrolyse von PDCP 3.¹⁵⁶ Sie synthetisierten es thermisch mit BCl_3 -Zusatz und versetzen es anschließend in verschlossenen NMR-Röhrchen mit verschiedenen Mengen an Wasser bzw. D_2O . Die Verfolgung des Abbaus gelang ^{31}P -NMR-spektroskopisch. Die erhaltenen Hydrolysespektren legen einen Abbau aus der Kettenmitte nahe, die erhaltenen Spektren weisen ähnliche Aufspaltungsmuster auf, wie sie von den niedermolekularen offenkettigen Phosphazenen aus der in dieser Arbeit beschriebenen Trimersynthese bekannt sind (siehe Abb. 3.2 auf Seite 28). HAW und GABLER fanden für reines PDCP 3 in THF im ^{31}P -NMR ein scharfes Singulett bei -18.4 ppm , nach der Einführung einer Hydroxyfunktion werden neue Signale mit Triplet-Multiplizität sichtbar. Das hydroxy-funktionalisierte Phosphoratom weist nun ein tieffeldverschobenes Signal auf, die benachbarten drei PCl_2 -Einheiten zeigen dagegen hochfeldverschobene Signale.



Eine geringe Menge Wasser führt nach HAW und GABLER¹⁵⁶ zunächst zu einer Vernetzung zwischen Polymerketten oder Kettengliedern. Die Zugabe größerer Mengen erzeugt weitere Anteile an Hydroxyphosphazeneinheiten und schließlich zum Abbau der Polyphosphazene.

Die hydrolytische Stabilität der cyclischen Oligomere $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ 1 und $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_4$ 8 sowie der verschiedenen Phosphazeniumsalze $[\text{Cl}[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_x\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ 10a, 10b und 10c wird durch Umsetzung eines Teils des ursprünglichen Reaktionsgemisches mit Wasser eingeschätzt.¹⁵⁹ Bei leicht erhöhter Temperatur und sogar bereits bei Umgebungsbedingungen führt der Kontakt mit Wasser zu einer raschen Zersetzung der Phosphazeniumsalze 10a, 10b und 10c sowie des Tetramers 8, einzig das Trimer 1 kann nahezu unverändert isoliert werden. Ein kleiner Anteil an $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ 1 unterliegt wie bei HAW und GABLER einer unvollständigen Hydrolyse: bei ansonsten stabiler Ringstruktur erfolgt ein Austausch weniger Chlorsubstituenten. Das wesentlich empfindlichere PDCP 3 muss daher unter Schutzgas unter Ausschluss jeglicher Feuchtigkeit gehandhabt werden, bereits bei Luftfeuchte kommt es im Fall vom Polymer zum Abbau, das cyclische Trimer benötigt dazu deutlich erhöhte Temperaturen.

Abb. 7.1 auf Seite 91 fasst diese verschiedenen Aspekte zusammen.

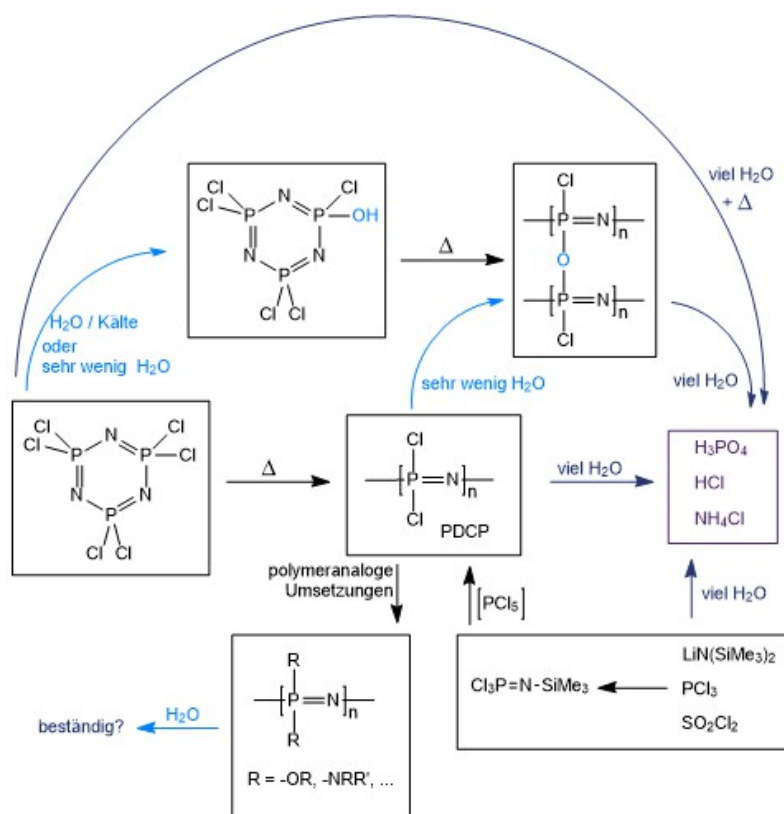


Abbildung 7.1.: Hydrolysewege verschiedener Phosphazene

7.1.2 Einfluss der Substituenten auf die Stabilität der Polyphosphazene

Im letzten Abschnitt konnte gezeigt werden, dass Dichlorophosphazene – das cyclische Trimer und seine höheren Homologen sowie die linearen polymeren – sehr hydrolyseempfindlich sind, wenn auch das cyclische Trimer weniger, als alle anderen. Zur Synthese stabiler Polyphosphazene ist es daher wichtig, möglichst alle leicht austauschbaren Chlorosubstituenten polymeranalog zu ersetzen. Die entscheidenden Einflussfaktoren, die die Vollständigkeit bedingen, werden im Folgenden beschrieben.

Für die generelle Stabilität der Polyphosphazene ist darüber hinaus allerdings auch die Art der Seitengruppe entscheidend, die die makroskopischen Eigenschaften steuert.

Unvollständige Substitution mit verbliebenen Cl-Fehlstellen

Es ist naheliegend, die Gründe für die Instabilität eines Polyphosphazens zunächst einmal in einer unvollständigen Substitution zu suchen.¹⁵² In erster Näherung ist die Vollständigkeit abhängig von der Reaktivität des Vorläuferpolymers PDCP sowie jener der potentiellen Seitengruppe. Es ist möglich, beide deutlich zu beeinflussen, beispielsweise über eine Vorbehandlung der Seitengruppe, die Wahl des Lösungsmittels oder die Reaktionstemperatur.

Die Untersuchung auf Vollständigkeit gelingt leicht mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie. In einem guten Lösungszustand ist die Einheitlichkeit der Substitution aus der Form und Lage der erhaltenen Resonanzsignale ablesbar. Je nach Polymerisationsgrad ist dabei ein einzelnes (PDI>200) bis hin zu einigen wenigen scharfen Signalen vorhanden, je schmaler und definierter sie ausgeprägt sind, um so einheitlicher ist die chemische Umgebung und um so vollständiger ist die Substitution.

Auch in der aktuellen Forschung ist die Vollständigkeit der Umsetzung ein bedeutendes Thema. Ein Beispiel hierfür ist das von CeloNova Biosciences für medizinische Zwecke hergestellte TFEP 48. Der Hersteller wirbt mit einer ausgesprochen hohen Stabilität, die sich seinen Angaben nach durch eine nur sehr geringe Anzahl an Defektstellen und nicht umgesetzten Cl- und OH-Gruppen ergebe.

Einige Faktoren sind dabei besonders zu berücksichtigen, auf sie wird im Folgenden näher eingegangen.

Aktivierung Wie es sich in der einführenden Diplomarbeit⁵⁸ sowie in verschiedenen Umsetzungen¹⁵⁹ zeigte, lässt sich etwa für die Einführung der O-verknüpften Seitengruppen eine klare Abstufung in der Reaktivität und in der

Vollständigkeit der Anbindung in Abhängigkeit der Aktivierung des Alkohols finden. Der reine Alkohol ohne Aktivierung bindet nur langsam und unvollständig an, mit Basen wie NEt_3 ¹⁴⁴ oder Na_2CO_3 und Cs_2CO_3 ¹⁴³ verläuft die Umsetzung besser, allerdings sind hier noch immer hohe Temperaturen und/oder lange Reaktionszeiten notwendig, um zu vollständigen Umsetzungen zu gelangen. Die besten Ergebnisse lassen sich mit Alkali-Alkoholaten erzielen. In der Literatur finden hier meist die Na-Alkoholate¹⁴² Verwendung. Sowohl in der Diplomarbeit wie auch in dieser Arbeit liegt der Vorzug dagegen auf den Li-Alkoholaten, die sich in der Handhabung, den milden Reaktionsbedingungen sowie auch in den Reaktionsgeschwindigkeiten auszeichnen.

Reaktionstemperatur und -dauer Je nach Aktivierung sind unterschiedliche Reaktionsbedingungen notwendig. Entscheidend ist hier oftmals die Wahl der Reaktionstemperatur. Diese Differenzierung stellt CARRIEDO¹⁴³ sehr ausführlich dar, in seinen Umsetzungen sind Reaktionszeiten zwischen wenigen Minuten und mehreren Tagen bei Reaktionstemperaturen bei RT oder Rückfluss beschrieben.

Temperatur und Dauer sind dabei nicht nur von der gewählten Aktivierung und dem Aufbau der Seitengruppe, sondern auch von der des Phosphazens abhängig. Die niedermolekularen cyclischen Verbindungen, vor allem das Trimer, zeigen oft eine signifikant andere Reaktivität als das Polymer und können in der Regel nicht unbedingt als Referenzsystem herangezogen werden. Die polymeranaloge Umsetzung zu MEP 49 verläuft innerhalb weniger Stunden quantitativ, die zum entsprechenden cyclischen Trimer $[(\text{MEO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ 45 unter identischen Bedingungen benötigt mehrere Tage (auf Seite 66).

Lösungsmittel Am gleichen Beispiel kann auch der Einfluss des Lösungsmittels betrachtet werden. Im üblichen Lösungsmittel THF verlief die Umsetzung des Trimers $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ 1 zum $[(\text{MEO})_2\text{P}=\text{N}]_3$ 45 langsam, in Diethylether konnte die Umsetzung bereits beschleunigt werden. Es ist davon auszugehen, dass die gleiche Umsetzung etwa in Acetonitril noch weiter beschleunigt und die Aktivierung des Alkohols MEOH 42a gesteigert werden könnte.

Einfluss der Verknüpfung und der intrinsischen Eigenschaften der Seitengruppen

Die Verbindung der Seitengruppen mit dem Polymer kann auf verschiedene Arten erfolgen. In der Regel ist es so, dass der Substituent über eine Heteroatomverknüpfung an das Polymerrückgrat gebunden wird, z. B. in Form eines Alkohols oder eines Amins. Auch die Anbindung über eine direkte P-C-Bindung etwa über die Umsetzung mit Grignardreagenzien ist möglich (siehe weiter unten). Jede dieser Anbindungen weist eine typische Stabilität gegen eine hydrolytische Spaltung auf, die im folgenden untersucht werden soll.

Darüber hinaus ist allerdings auch die Art und der Aufbau der Seitengruppe entscheidend. Der Vergleich des Einflusses der Oligoethersubstituenten mit dem der Trifluorethoxyseitengruppe etwa zeigt, dass sich über die Wahl der Seitengruppe die Eigenschaften der erhaltenen Polymere stark beeinflussen lassen, MEP 49 und MEEP 50 sind wasserlösliche hochviskose Flüssigkeiten, TFEP 48 ist ein hydrophober weißer kristalliner Feststoff. Es liegt nahe zu vermuten, dass damit auch eine unterschiedliche Hydrolysebeständigkeit einhergeht.

Die aktuell in der Literatur diskutierte Bioabbaubarkeit bzw. Biokompatibilität hängt genau mit diesem Einfluss der Seitengruppen auf das Polymerverhalten zusammen. Ein Beispiel für sehr leichte Abbaubarkeit beschrieb ANDRIANOV¹⁵² 2006. Sie führten das Natriumsalz der Hydroxyphenylpropionsäure als Seitengruppe ein und konnten beobachten, dass dieses bereits bei einem pH von 7.4 durch die Zugabe von Wasser wieder abgespalten wurde.

Stabilisierung des Polymers durch den sterischen Anspruch der Seitengruppen

Bei allen Bemühungen um eine vollständige Umsetzung gibt es jedoch auch Seitengruppen, die bedingt durch ihren sterischen Anspruch nur unvollständig anbinden. Eine Möglichkeit hier, wenn über eine zusätzliche Aktivierung der anbindenden Gruppe keine Verbesserung zu erreichen ist, ist, zur Sicherung einer vollständigen Substitution der Chlorsubstituenten nachträglich mit einem kleinen sehr reaktiven Alkoholat (z. B. TFEOLi 43c) nachzubehandeln. Jedoch kann auch diese Umsetzung in manchen Fällen nicht erfolgreich sein: Nach ALLCOCK¹³⁸ kann der sterische Anspruch einer Gruppe – hier genüge schon Diethylamin! – nicht nur Einfluss auf die Vollständigkeit der eigenen Anbindung haben, sondern auch auf die Vollständigkeit einer angeschlossenen Umsetzung mit einem ganz kleinen wenig räumlich anspruchsvollen Nucleophil. Interessanterweise führte seine unvollständige Umsetzung von Poly(difluorophosphazenen) mit $-\text{Ph}$ und $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-$ Gruppen mit einem Restfluorgehalt von weniger als 10 % führt zu hydrolysestabilen(!) Polymeren auch bei intensivem Wasserkontakt. Die Proben konnten über ein Jahr lang ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Diese unerwartete Stabilität führten sie auf die sterische Abschirmung durch die Phenylsubstituenten zurück.

Die Stabilisierung eines Polyphosphazens durch den sterischen Anspruch der Seitengruppe zeigte sich auch in dieser Arbeit (siehe Abschnitt 6.2.7 auf Seite 79). Die Anbindung der räumlich sehr anspruchsvollen Ethylhexyl-Seitengruppe führt nur zu einem unvollständigen Anbinden mit vielen Fehlstellen. Die nachträgliche Umsetzung mit dem wesentlich

kleineren und sehr reaktiven $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OLi}$ **43c** gelang nicht. Das Polymerrückgrat schien durch die bereits angebondenen Ethylhexyl-Gruppen bereits so gut umschlossen zu sein, dass dieses kleinere Alkoholat nicht mehr anbinden konnte.

Elektronischer Einfluss der Substituenten auf die Bindungsstruktur der Polyphosphazene

Seitengruppen können auch über eine elektronische Destabilisierung zu einer Instabilität des Polyphosphazens beitragen. Bereits 1966 beschrieb ALLCOCK¹⁴² die Umsetzung von PDCP **3** mit verschiedenen Natrium-Alkoholaten. Bei der Umsetzung mit NaOPh stellten sie eine Depolymerisation des Polymers fest. Sie führten dies auf eine π -Wechselwirkung der phenylischen Seitengruppe zurück, die in die elektronische Struktur des Rückgrates destabilisierend einwirke.

Stabilität der Seitengruppen gegenüber metathetischem Austausch

Lange schien es so, dass ein nachträglicher metathetischer Austausch von Seitengruppen nicht möglich wäre. ALLCOCK beschrieb 1986 die zeitlich versetzte Anbindung verschiedener Seitengruppen zu gemischt-substituierten Polyphosphazenen mit Oligoethern und Trifluorethoxygruppen,¹⁶⁰ in der sie sich auch gezielt mit einem möglichen metathetischen Austausch befassten, diesen jedoch nicht belegen und finden konnten.

FERRAR et al. diskutierten 1987 den Einfluss von *zu viel* $\text{NaOCH}_2\text{CF}_3$ auf das bereits vollständig substituierte Polymer und Trimer und postulierten eine nachträgliche Abspaltung bereits angebondener $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ -Gruppen.¹⁶¹

2003 diskutiert ALLCOCK in einem späteren Artikel dann auch die gezielte Nutzbarkeit dieses metathetischen Austausches.¹⁰⁸ Dieser ist von besonderem Interesse im Hinblick auf die spätere Beständigkeit des fertigen Polymers gegen Feuchtigkeit: wenn der Austausch zweier (hydroxygebundener) Seitengruppen (leicht) möglich ist, ist dieser aller Wahrscheinlichkeit auch gegen Wasser möglich.

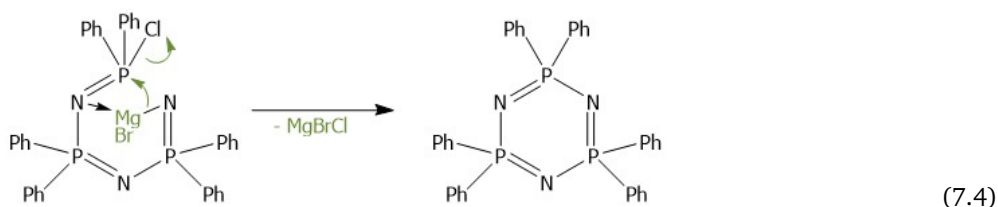
Stabilität gegen metallorganische Reagenzien, Beständigkeit P–C-gebundener Seitengruppen

Die Umsetzung von cyclischen und polymeren Phosphazenen mit Grignardreagenzien und Lithiumorganylen wird bereits seit den späten 1960er Jahren diskutiert. In allen Umsetzungen und Beschreibungen findet sich, dass diese Synthesen weniger gut beherrschbar und glatt verlaufen, als die mit den parallel untersuchten Alkoholaten und Aminen, wobei sich deutliche Unterschiede zwischen den Umsetzungen mit Grignardreagenzien und den Lithiumorganylen zeigen. Neben dem starken Anteil der Alkyl- und Arylanionen kommen hier auch die verschiedenen Reaktivitäten der Kationen Li^+ bzw. des zweiwertigen Mg^{2+} .

1968 setzte MOELLER¹⁶² fluoriertes Trimer mit Aryllithium-Reagenzien um. Als Produkt erhielt er ein Isomerengemisch aus cis-, trans- und geminal-substituiertem $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_4\text{Ph}_2$. Einen Abbau oder unerwünschte Nebenreaktionen kann er nicht feststellen, hier liefen die Umsetzungen glatt.

Im gleichen Jahr berichteten MACCALLUM und TANNER über ihre Umsetzungen von PDCP **3** mit PhLi.¹⁶³ Sie erhielten ein polymeres Material, das sie über Elementaranalyse und Infrarotspektroskopie als Diphenyl-substituiertes Polyphosphazenen identifizierten. Dieses versetzten sie über 48 h mit 0.1 M HNO_3 bzw. 0.1 M NaOH, konnten aber weder im Säuren, noch im Basischen eine Umwandlung oder einen Abbau feststellen.

Auch BIDDLESTONE und SHAW befassten sich mit der Umsetzung des cyclischen Trimeren mit PhMgBr .¹⁶⁴ Im Gegensatz zu MOELLER verwendeten sie nicht das fluorierte, sondern das chlorierte Trimer. In einigen Versuchsreihen, in denen sie die Lösungsmittel, die Reaktionstemperaturen und die stöchiometrischen Verhältnisse variierten, konnten sie das vollständig phenylierte Trimer isolieren. Für die Umsetzung postulierten sie einen offenkettigen Reaktionsmechanismus, in dem auch die Koordination des zweiwertigen Magnesiums durch zwei Stickstoffatome einen wesentlichen Anteil hat.



Kurz darauf beschrieben BIDDLESTONE und SHAW ihre Umsetzungen von cyclischem Tetramer mit PhMgBr .¹⁶⁵ Sie bestätigten auch hier einen offenkettigen Zwischenzustand, der in diesem Fall mit einer Änderung der Ringgröße vom Tetramer zum Trimer einherging. Diese Größenänderung hin zu dem stabileren cyclischen Trimer ist nicht ungewöhnlich und wird auch in der Synthese des cyclischen Trimeren selbst gefunden (siehe Abschnitt 3.1.1 auf Seite 26), in der dieses als Hauptbestandteil isoliert werden kann, während das Tetramer nur in geringerem Maße gebildet wird. In der Umsetzung des Tetrameres mit PhMgBr hingen Art und Verhältnis der Umsetzungsprodukte stark von der Lewis-Basizität des

gewählten Lösungsmittels ab. THF und 1,4-Dioxan lieferten mit Ph_2Mg als aktiver Spezies mit einem Anteil von bis zu 93 % nicht das phenylierte Tetramer, sondern das cyclische Trimer mit einer P-ständigen NPPH_3 -Gruppe.

Die erhaltenen arylsubstituierten cyclischen Phosphazene unterzogen BIDDLESTONE und SHAW zur Aufklärung der Strukturen einer sauren Spaltung. Die untersuchten Verbindungen wiesen P–N- und P–C-Bindungen auf, nur die P–C-Bindungen konnten auch in den Spaltprodukten nachgewiesen werden, die P–N-Bindungen waren nicht beständig. Diese Untersuchungen sind für die heutige Betrachtung der Stabilität der Seitengruppenanbindungen und die Suche nach den Einflussfaktoren für eine diesbezügliche Optimierung von großer Bedeutung. Sie postulierten damals, dass die Komplexierung von Mg^{2+} durch den Rückgrat-Stickstoff zu einem Elektronenabzug aus dem Gerüst führen würde, der die entsprechenden Bindungen und damit das ganze Phosphazene destabilisierte.

1977 berichtete ALLCOCK über die Umsetzung polymerer Phosphazene mit verschiedenen Grignardreagenzien.¹⁶⁶ Erste Versuche mit PDCP 3 und Aryl- und Alkylreagenzien verlief nicht wie erwartet und zeigten mitunter auch eine Verkürzung der Polymerketten, weshalb ALLCOCK et al. thermisch synthetisiertes Poly(difluorophosphazene) PDFP als Ausgangsmaterial einsetzten, das ihrer Erfahrung nach ausreichend stabil sei.

Etwas später setzte ALLCOCK PDCP 3 mit PhLi um.¹⁶⁷ Er fand auch hier einen Kettenabbau. Nach ALLCOCK führte bereits die Anbindung von 10 % Phenylsubstituenten zu einer Reduktion des Molekulargewichtes um 2 Größeneinheiten von 10^6 auf 10^4 g mol^{-1} . Aus diesem deutlichen Abbau schloss er, dass der Kettenabbau im Verhältnis zur Substitution der schnellere Prozess sein müsse. Zur Stabilisierung der Polymere führte er anschließend Trifluorethoxygruppen polymeranalog ein. An dieser Stelle stellt sich die Frage, ob die Phenylierung „nur“ coincident mit dem Kettenabbau verläuft oder ob sie ihn gar bedingt. Aus den Ergebnissen von ALLCOCK kann dies nicht eindeutig beantwortet werden; die Reaktionen sind nicht trennbar oder in ihrer Ausprägung veränderbar, was entweder bedeutet, dass sie einander bedingen oder dass sie ähnliche Aktivierungsenergien besitzen.

1980 erscheint erneut ein Artikel von ALLCOCK et al. über die Umsetzung von¹³⁸ Poly(difluorophosphazene) mit PhLi , diesmal mit höheren Substitutionsanteilen. Sie beschrieben eine glatte Reaktion mit Ph sowie eine anschließende polymeranaloge Anbindung von Trifluorethoxy-Gruppen. Auch für PDFP stellten sie einen Abbau fest, der allerdings erst bei etwa 70 % Phenylgruppen-Anbindung einsetzte, dann allerdings stark ausgeprägt war.

Die Umsetzung mit Lithium-Organen war auch weiterhin Thema. 1981 diskutierte ALLCOCK einen speziellen Fall eines vollständig methylierten Polyphosphazens¹⁶⁸ im Hinblick auf Vernetzungsreaktionen. Poly(dimethylphosphazene) wurde mit weiterem MeLi und fluoriertem Trimer umgesetzt. Wie es sich zeigte, erfolgt eine Protonenabstraktion, die schließlich zu einem methylenverbrückten Polymer führte. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit Grignardreagenzien, speziell nBuMgCl , nBu_2Mg , Et_2Mg , PhMgCl oder Ph_2Mg erhalten. Für diese Umsetzungen waren jedoch wesentlich längere Reaktionszeiten sowie höhere Temperaturen nötig. Sie fanden allerdings auch bei den Umsetzungen mit PhMgCl und Ph_2Mg vernetzte Polymere, die nicht über eine Protonenabstraktion erklärbar sind. Sie nahmen an, dass es sich entweder um koordinative Vernetzungserscheinungen der Stickstoff-Atome durch Mg^{2+} handle oder dass radikalischen Kupplungsprozesse abliefen, die vielleicht durch Übergangsmetallverunreinigungen im Magnesium katalysiert worden wären.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die Umsetzung von PDCP bzw. seinem fluorierten Pendant PDFP mit Grignardreagenzien bzw. Aryl- und Alkyl-Lithiumverbindungen grundsätzlich möglich ist. Gerade im Fall von Aryllithiumverbindungen konnte allerdings häufig ein mit der Arylierung verbundener Kettenabbau beobachtet werden, der nur bei der Verwendung des fluorierten Precursorpolymeren verhindert bzw. verringert werden konnte. Wichtig ist jedoch darüber hinaus, dass in sämtlichen Stabilitätsversuchen der Autoren keine Spaltung der P–C-Bindung beobachtet werden konnte: wenn es zu einem Abbau der Polyphosphazene kam, dann ausschließlich über die P–N-Bindungen.

7.1.3 Thermische Stabilität der Polyphosphazene

MAGILL und PEDDADA untersuchten die thermische Stabilität von Poly(bistrifluorethoxyphosphazene) 48 und Poly(diphenoxyphosphazene).¹⁶⁹ In umfangreichen Experimenten und Analysen befassten sie sich mit dem Temperaturabhängigen Verhalten dieser beiden Polyphosphazene und stellten fest, dass beide oberhalb von 300°C abbauen, während gleichzeitig Vernetzungsreaktionen ablaufen, die schließlich in unlöslichen Polymerrückständen enden. Für das Trifluorethoxy-substituierte Polymer TFEP 48 fanden sie zudem heraus, dass der Kettenabbau am Kettenende startet, der weitere Abbau allerdings durch zufällige Spaltungen entlang des Rückgrates geschieht.

7.1.4 Einfluss des Polyphosphazene-Rückgrates auf die Stabilität der Polymere

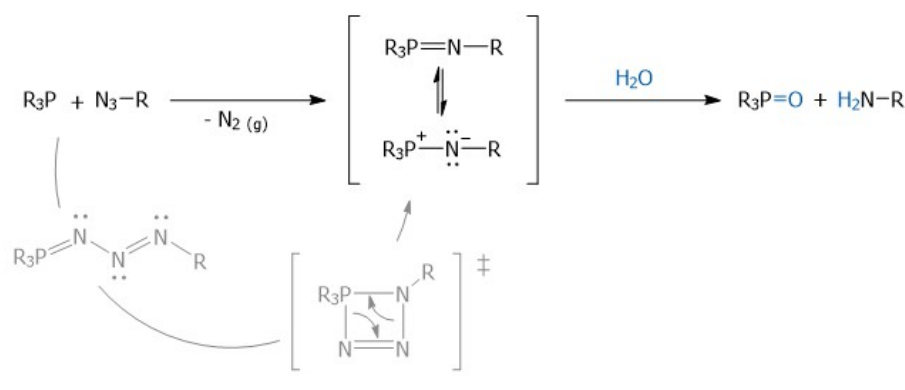
Auch das P–N-Rückgrat an sich hat einen Einfluss auf die Stabilität der resultierenden Polymere. Bei der Betrachtung der thermischen Stabilität beobachteten MAGILL und PEDDADA,¹⁶⁹ dass für Poly(bistrifluorethoxyphosphazene) 48 der Kettenabbau an den Enden beginnt und sich anschließend an verschiedenen Stellen entlang des Rückgrates fortsetzt. Im Folgenden sollen drei Dinge betrachtet werden: a) die Stabilität der P–N-Bindung generell, b) die Stabilität der Kette-

nenden und mögliche Ansätze, damit umzugehen, sowie c) im Fall der PCl_5 -initiierten kationischen Polymerisation der Einfluss der eingebauten $[\text{PCl}_2^+=\text{N}]$ -Einheit auf die Stabilität.

Stabilität der Rückgrat-bildenden P–N-Bindungen

Alle bisherigen Erklärungs- und Verbesserungsansätze für Stabilitätsdefizite der Polyphosphazene zielen auf die Eigenschaften der äußeren, nachträglich angefügten Hülle ab. Die Fragen nach Vollständigkeit und Art der Anbindung, der Hydrophilie oder Hydrophobie und eventuellen sterischen oder elektronischen Einflüssen sind äußerst berechtigt und wesentlich für die Diskussion dieses Abschnittes. Doch ein ganz zentraler Punkt in Bezug auf die Stabilität der Polyphosphazene bleibt davon unberührt, die Beständigkeit des Polymerrückgrats selbst: Wie verhalten sich die P–N-Bindungen? Sind sie zugänglich für äußere Einwirkungen? Sind sie empfindlich zum Beispiel für Wasser oder Säuren? Welchen Anteil haben sie an der Gesamtstabilität des Polymers?

Ein Anhaltspunkt hierfür findet sich bereits vor gut 90 Jahren in der wissenschaftlichen Literatur. STAUDINGER beschreibt dort seine Untersuchungen der Umsetzung von Arylaziden mit Triarylphosphinen zu Verbindungen, die von ihrem Aufbau her einer Monomereinheit des Polymerrückgrates entsprechen.¹⁷⁰ Es bildet sich eine Reihe von durchaus stabilen Phosphinimininen, welche allesamt eine gewisse Beständigkeit gegen verdünnte Säuren *in der Kälte* zeigen. Konzentrierte – also gleichsam wasserfreie – Schwefelsäure führt zu keiner Reaktion, ist jedoch ein gutes Lösungsmittel. Zusatz von Wasser und die damit verbundene Erwärmung reichen dann aber schon aus, um eine *vollständige* Hydrolyse einzuleiten. An dieser Stelle erscheint eine Beobachtung sehr interessant: Die P–N-Bindung verschwindet zugunsten einer neuen P=O-Bindung, während die Stickstoffkomponente nun als Amin vorliegt. Die P–C- und auch die N–C-Bindungen jedoch bleiben erhalten.



Die primäre Bildung des Phosphinimins aus Triarylphosphin und Arylazid verläuft glatt, sehr lebhaft und quantitativ. Bei Verwendung von Trialkyl- oder gemischt substituierten Phosphinen hingegen erfolgt die Umsetzung explosionsartig und ist nur noch schwer kontrollierbar. Phosphortrichlorid und die gemischt substituierten Aryläquivalente reagieren nicht.

Die Reaktivität des intermediären Phosphinimins ist weiterhin nicht nur auf die Empfindlichkeit gegen Wasser beschränkt. Auch Aldehyde, Isocyanate, Amine und weitere weniger reaktive Carbonylelektrophile sind geeignete Reaktionspartner. BREINBAUER und KÖHN¹⁵⁷ ergänzen zur Erklärung der Reaktivität und der starken Nucleophilie des Stickstoffs die Lewisstruktur des Phosphinimins um jene eines Aza-Ylids. An dieser Stelle erfolgt dann der Übergang zur Aza-Wittig-Reaktion, die für eben jene Umsetzung mit Aldehyden und Ketonen steht und eine vielseitig einsetzbare und bedeutende Reaktion in der (Bio-)Organischen Chemie darstellt.

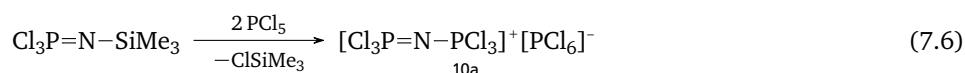
Lässt sich diese Labilität auf die polymere Verbindung übertragen? Die in der Literatur zu findenden Antworten sind in dieser Hinsicht nicht eindeutig. Die Empfindlichkeit gegenüber Wasser und wässrigen Säuren hängt von wesentlich mehr Faktoren ab, als ausschließlich der Stabilität der P–N-Bindung.^{152,171} Jedoch zeigt sich immer wieder, dass *sollte ein Abbau erfolgen*, die P–N-Bindung niemals stabil ist und *in jedem Fall* zugunsten von P–O-Bindungen gelöst wird.

Die wesentlichen beobachteten Instabilitäten ergeben sich also gegen Wasser und wässrige Säuren. Auch im Fall der einstufigen Phosphonsäureanbindung (siehe Abschnitt 5 auf Seite 59) konnte während der eigentlich abschließenden Spaltung der Phosphonsäureester mit verdünnter Salzsäure ein Kettenabbau beobachtet werden. Sinnvolle Untersuchungen zielen daher genau auf diese Fragestellung ab und es wird zu klären sein, inwieweit der Kontakt mit Wasser und wässrigen Säuren unter verschiedenen Bedingungen auf die unterschiedlichen Polymere einwirkt.

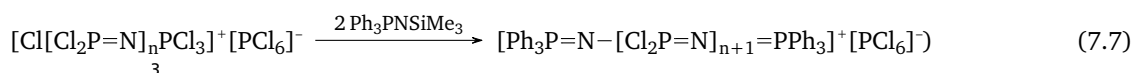
Polymerabbau von den Kettenenden aus?

MAGILL und PEDDADA¹⁶⁹ stellten bei der Betrachtung der thermischen Stabilität von TFEP **48** fest, dass der Kettenabbau von den Kettenenden aus beginnt. In den vorhergehenden Überlegungen zur Stabilität der Polyphosphazene wurde klar, dass P–O- und P–N-Bindungen etwa gegenüber metathetischem Austausch oder einem hydrolytischen Abbau anfällig sind. Als stabil jedoch haben sich P–C-Bindungen herausgestellt, diese wurden auch bei einem vollständigen hydrolytischen Abbau nicht gespalten.

Eine Möglichkeit, den Abbau von den Kettenenden aus zu verhindern, bestünde also darin, die Kettenenden zu schützen. Hierzu kann die intrinsische Eigenschaft der wachsenden Polyphosphazenkette genutzt werden, Phosphoranimine anzubinden. Die Kette wächst, indem sukzessive Cl₃P=N–SiMe₃ **2** angebunden wird.



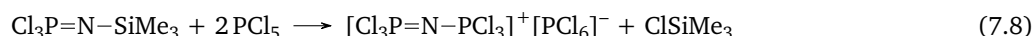
Um die Kettenenden zu schützen, sollte die „Schutzgruppe“ idealerweise P–C-gebundene Gruppen tragen, die nicht hydrolytisch angreifbar sind. In dieser Arbeit wurde hierzu das nicht-polymerisationsfähige Phosphoranimin Ph₃P=N–SiMe₃ **33** synthetisiert und einige Polymere mit dieser Schutzgruppe endfunktionalisiert (siehe Abschnitt 4.2.3 auf Seite 52).



Im Folgenden wird untersucht werden, ob die Anbindung dieser Endgruppen tatsächlich einen Einfluss auf die Stabilität der verschiedenen Polyphosphazene hat.

Eingebauter Initiator: hat die positive Ladung im Rückgrat einen Einfluss auf die Stabilität?

Die PCl₅-initiierte kationische Polymerisation von Phosphoraniminen wie Trichloro-trimethylsilylphosphoranimin Cl₃P=N–SiMe₃ **2** führt zum Einbau eines Äquivalentes des Initiators pro Kette.¹¹⁶ Diese besondere Position innerhalb der wachsenden Polymerkette ist von sehr großer Bedeutung, entspricht sie doch dem Zentrum, an dem das Wachstum stattfindet (siehe Abschnitt 4.2.1 auf Seite 46).



Die unvermittelt auftretende Ladung samt mitgeführtem Gegenion innerhalb des ansonsten eher unpolaren Moleküls verschiebt dessen Eigenschaften hin zu jenen einer salzartigen Verbindung, was sich auch makroskopisch augenblicklich bemerkbar macht (siehe Abb. 4.6 auf Seite 50). Der geladene Charakter wirkt sich dabei umso stärker aus, je kürzer die wachsende Kette (noch) ist. Das weitere Voranschreiten der Polymerisation führt zu einer Abnahme der effektiven Einflussnahme durch die eingebaute Ladung auf die Moleküleigenschaften, die ab einer gewissen kritischen Größe wieder jenen eines ungeladenen Moleküls entsprechen.

Die Anbindung des Initiators sowie das Kettenwachstum können anhand des Löslichkeitsverhaltens direkt beobachtet werden: die bisher homogen gelösten Reaktionspartner durchlaufen während der Initiierung und der einsetzenden Prolongation eine Heterogenität, um schlussendlich wieder in ein homogenes Stadium zu kommen. Beginn und Fortschritt der Polymerisation samt den sich verändernden Ladungsverteilungen sind auch sehr gut über ³¹P-NMR nachvollziehbar (siehe Abb. 4.7 auf Seite 51).

Als entscheidend für die Diskussion der Stabilität könnte es sein, dass dieser besondere Teil der wachsenden Kette die polymeranaloge Umsetzung des Vorläuferpolymers überdauert und – wie in dieser Arbeit nachgewiesen werden konnte –, auch in den resultierenden Polyphosphazenen existiert. Das Vorhandensein eines vierbindigen positiv geladenen Phosphorzentrums innerhalb der Kette scheint allerdings für die Gesamtstabilität keine besonders kritische Größe darzustellen, da die Ladung nicht lokalisiert, sondern ähnlich wie in den bekannten Schwesingerbasen^{80,81,84,85,172} delokalisiert vorliegt.

In nicht-endgeschützten Polyphosphazenen kann für diese Ladung auch eine Grenzstruktur formuliert werden, in der sie endständig steht. So lokalisiert ist leicht vorstellbar, dass die positive Ladung am Phosphor den Abbau vom Kettenende her zumindest mit beeinflusst. Endfunktionalisierte Polymere hingegen sind hier durch das sehr voluminöse und P–C-gebundene Triphenylmonomer geschützt, ein hydrolytischer Angriff über diese Stelle scheint somit unwahrscheinlicher.

Im Folgenden wird untersucht, inwieweit diese Vermutungen zutreffen und die eingeführten Schutzgruppen tatsächlich auf die Stabilität der Polyphosphazene einwirken.

7.2 Untersuchungen zur Stabilität verschiedener Polyphosphazene

Polyphosphazene weisen unterschiedliche Beständigkeiten auf, die unter der Synthese und den Anwendungsbedingungen bestehen. So unterliegt das Ausgangspolymer PDCP bei der Umsetzung mit den verschiedenen (aktivierten) Seitengruppen meist basischen Bedingungen, da die jeweilige Seitengruppe z.B. als Alkali-Alkoholat oder unter Zusatz von Aminbasen oder basischen Salzen eingeführt wird. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt oft wässrig, etwa um überschüssiges Alkoholat in den jeweiligen Alkohol und LiOH zu überführen oder überschüssige Salze zu entfernen, die schließlich durch Dialyse vom Polymer abgetrennt werden. Die Einführung von Phosphonsäureesterhaltigen Seitengruppen bedingt nicht nur oft saure Synthesebedingungen über die Verseifung der Phosphonsäureester, sondern führt auch zu intramolekularen Säuregruppen, die nun dauerhaft auf das Polyphosphazen wirken können, erst recht unter Anwesenheit von Feuchtigkeit.

Alle diese Bedingungen können auch simuliert werden, zum Beispiel durch gepufferte Medien oder durch direkte Zugabe von Säuren oder Basen. Dabei ist es erwartbar, dass sich verschieden substituierte Polymere auch unterschiedlich verhalten. Die Untersuchung der verschiedenen Bedingungen sowie die Diskussion der dabei gewonnenen Beobachtungen und Erkenntnisse sind Inhalt dieses Abschnittes. Die nachfolgende Graphik gibt eine Übersicht über die Vielzahl der Möglichkeiten sowie deren Zuordnung in saure, basische und neutrale Bedingungen.

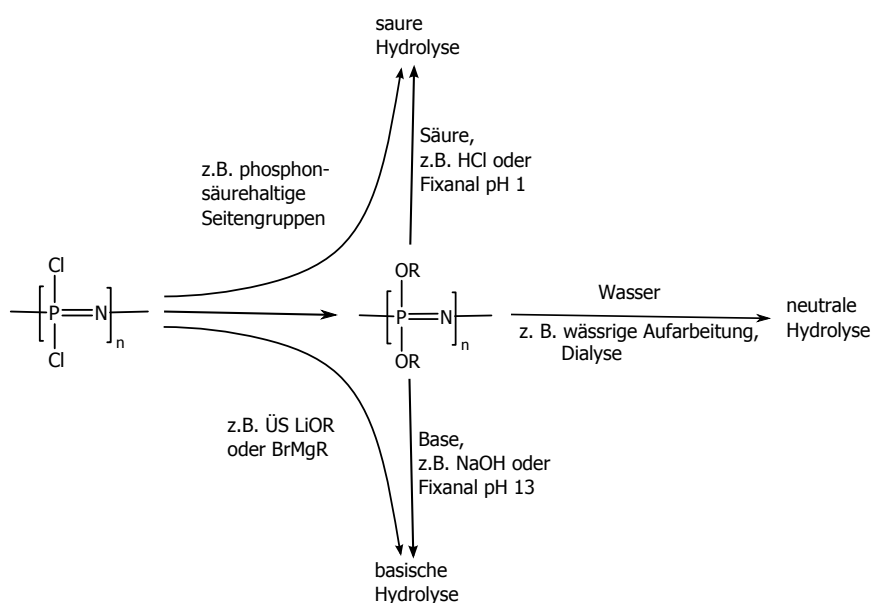


Abbildung 7.2.: Übersicht synthetischer und analytischer Bedingungen, denen Polyphosphazene ausgesetzt sind. PDCP 3 wird in der Regel polymeranalog zu verschiedenen Polyphosphazen umgesetzt. Die Seitengruppen können z. B. etherisch verknüpft sein, auch die Anbindung der Seitengruppen über Amine oder direkte P–C-Bindungen ist möglich. Die Behandlung dieser Polymere mit Wasser, etwa während der wässrigen Dialyse, kann für manche Polyphosphazene bereits mit einem Abbau verbunden sein, z. B. wenn die Anbindung der Seitengruppen unvollständig ist oder wenn es sich um bioabbaubare Polymere handelt. Die Anbindung von Phosphonsäureesterhaltigen Seitengruppen und deren saure Verseifung führt zu einer sauren Umgebung für die Polymere, die auch durch wässrige Salzsäure oder das Puffersystem Fixanal™ bei pH 1 simuliert werden kann. Viele Polymere bauen unter diesen Bedingungen ab, auch die phosphonsäuresubstituierten Polyphosphazene depolymerisieren. Umgekehrt können auch basische Bedingungen eintreten, etwa über einen Überschuss an aktivierten Seitengruppen, die in Form ihrer Alkoholate eingesetzt werden oder wie im Fall der Amine, die auch in mehreren Äquivalenten zum PDCP 3 zugesetzt werden. Eine basische Hydrolyse wurde in dieser Arbeit bisher nicht beobachtet, Allcock jedoch hat diese für die Umsetzungen mit PhLi beschrieben.⁶³

Als wesentlich für die langfristige Stabilität der Polyphosphazene hat sich die Beständigkeit gegen Wasser und wässrige Säuren herausgestellt. STAUDINGER fand hier für die rückgratbildenden P–N-Verknüpfungen die höchste Labilität,¹⁷⁰ auch die Anbindung der Phosphonsäuren in Form einfacher Hydroxyalkylphosphonsäureester bzw. Aminoalkylphosphonsäureester führte bei der wässrig-sauren Aufarbeitung zu einem Abbau der Ketten. Perspektivisch kann auch für deren Anwendung in Brennstoffzellen, in der der Wasserstoff in Form von Protonen von den Phosphonsäuregruppen transportiert wird, die Anwesenheit von Feuchtigkeit nicht ausgeschlossen werden, womit wieder ein wässrig-saures Milieu bei den erhöhten Betriebstemperaturen bestünde. Im Folgenden sollen daher die verschiedenen Modellpolymere in Bezug auf ihre Stabilität gegenüber wässrigen Säuren untersucht werden. Einige werden darüber hinaus auch weiteren Unter-

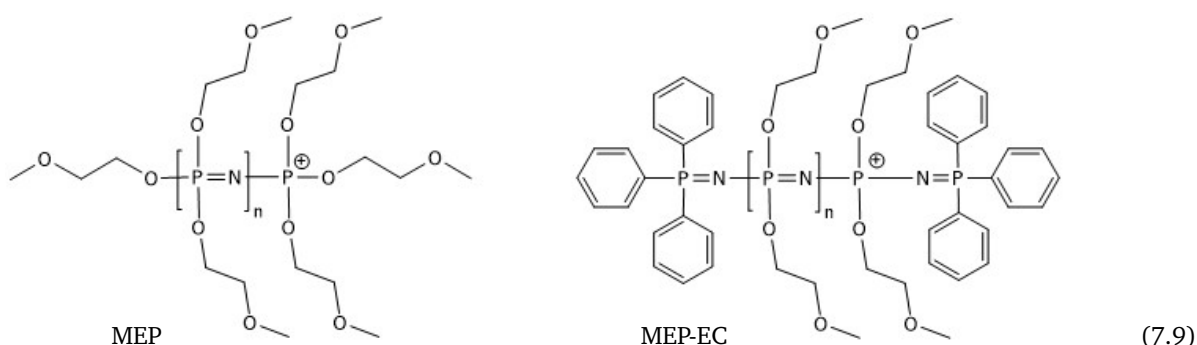
Tabelle 7.1.: Überblick der Stabilitätsuntersuchungen, alle unter Atmosphärenbedingungen. THF–H₂O-Mischungen: 0.5 g Polymer, 40 ml THF, 10 ml H₂O. THF–HCl-Mischungen: 0.5 g Polymer, 40 ml THF, 10 ml konz. HCl. THF–pH1-Mischungen: 0.5 g Polymer, 40 ml THF, 10 ml fixanal™-pH1-Maßlösung. THF–pH13-Mischungen: 0.5 g Polymer, 40 ml THF, 10 ml fixanal™-pH13-Maßlösung. THF–MPS-Mischungen: 0.5 g Polymer, 40 ml THF, 2 g MPS (MPS ist ein Feststoff, daher hier die Angabe für die Einwaage *m* in [g]). Stabil: **S**, sofortiger Abbau: **sA**, Abbau erst nach einiger Zeit: **At**, Endfunktionalisierung mit dem Triphenylmonomeren Ph₃P=N–SiMe₃: **EC**.

Polymer	EC	THF H ₂ O RT	THF HCl RT	THF HCl 100 °C	THF pH1 RT	THF pH1 Δ	THF pH13 RT	THF pH13 Δ	THF MPS Δ
MEP	✓	S	At	sA	At	sA			
	–			sA					
MEEP	✓	S		sA	S	sA	S	S	
[TFEO ₂ PN] _n	✓	S		S	S	S	S	S	S
	–			S					
[PhEO ₂ PN] _n	✓			sA					
[PrHN ₂ PN] _n	–			sA					
[(Pr) ₂ N ₂ PN] _n	–			sA					
[EtHex ₂ PN] _n	–			At					

suchungen unterzogen, um ein breiteres Bild ihrer Reaktivitäten und Anfälligkeiten zu erhalten. Die Polymere wurden in einer jeweils identischen Konzentration in einem definierten sauren oder basischen Milieu bis zu 14 Tage und zum Teil unter Siedehitze gerührt. Gerade für die wasserlöslichen Polymere MEP 49 und MEEP 50 konnte hier ein Abbau bereits über Nacht festgestellt werden. Tabelle 7.1 auf Seite 98 gibt einen Überblick über die jeweiligen Untersuchungen und Ergebnisse.

7.2.1 Stabilität von Poly-(bis(2-methoxy-ethoxy)phosphazenen)

MEP 49 ist der einfachste Vertreter der Oligoether-substituierten Polyphosphazene. Das honigartige Polymer löst sich sehr gut in Wasser und polaren Lösungsmitteln. Zur Untersuchung der Stabilität wurde sowohl herkömmliches, als auch das mit Triphenylphosphoranimin beidseitig endfunktionalisierte MEP 49 eingesetzt.



Die ersten grundlegenden Versuche (s. Abb. 7.3) zeigen, dass sowohl das einfache, als auch das endgeschützte MEP 49 während der Umsetzung mit konzentrierter wässriger Salzsäure unter Rückfluss innerhalb kürzester Zeit abbauen. Eine Differenzierung zwischen beiden kann hier nicht festgestellt werden. Vielmehr scheint es, dass für die Stabilität des Methoxyethoxy-substituierten Polyphosphazens gegenüber einem sauren Abbau nicht die Endgruppen, sondern die Seitengruppen verantwortlich sind.

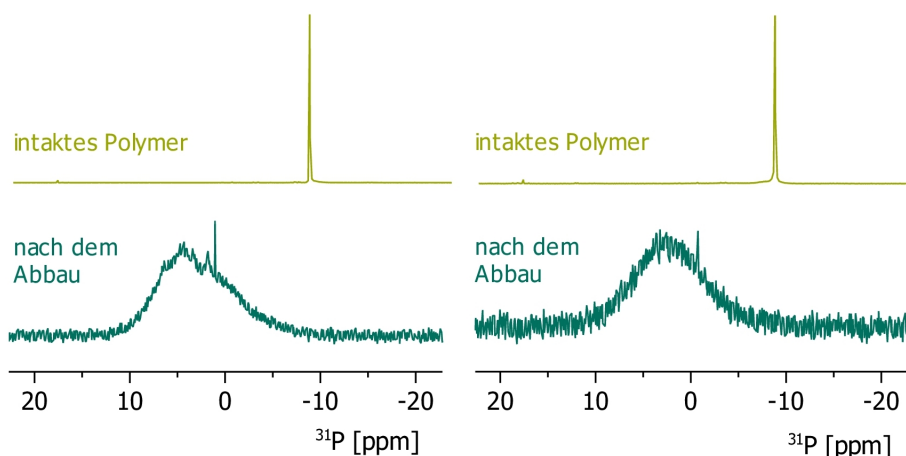


Abbildung 7.3.: Zwei verschiedene ME-substituierte Polyphosphazene 49, eines mit und eines ohne endständige Schutzgruppen. Die Umsetzung der Polymere über Nacht mit konzentrierter wässriger Salzsäure unter Rückfluss führt in beiden Fällen zum vollständigen Abbau.

In weiteren abgestuften pH-Experimenten wird am endfunktionalisierten MEP 49 untersucht, welchen Einfluss Umgebungen mit pH-Werten zwischen 1 und 14 sowohl bei RT, als auch bei 70 °C auf dieses Polymer haben. Tabelle 7.3 auf Seite 100 gibt einen Überblick über die einzelnen Messumgebungen, die stöchiometrischen Verhältnisse sowie den makroskopischen Erscheinungsbildern der untersuchten Lösungen.

Abbildung 7.4 auf Seite 101 zeigt die ^{31}P -NMR-spektroskopische Verfolgung dieser Untersuchungen unter sauren Bedingungen. Bei RT ist bis zu einem Verhältnis von 2.0 DCl pro Monomereinheit kaum eine Veränderung wahrnehmbar, bei 5.0 DCl pro Monomereinheit tritt eine merkliche Änderung ein, bei 15 DCl pro Monomereinheit ist der beginnende Abbau deutlich. Wesentlich dramatischer zeigt sich diese Umsetzung bei gleichzeitiger Temperatureinwirkung. Hier

Tabelle 7.3.: Übersicht der pH-abhängigen NMR-Experimente mit endfunktionalisiertem MEP 49. Die einzelnen MEP-Proben werden als Lösungen in D₂O mit verschiedenen Mengen an DCl oder NaOD versetzt und per NMR vermessen (zu den Einzelheiten siehe Tabelle 16.2 auf Seite 223). Es zeigt sich ein vom Säure- beziehungsweise Basengehalt abhängiges Verhalten, welches nach Energiezufuhr (20 h bei 70 °C) eine noch deutlichere Ausprägung zeigt.

	MEP [mmol]	DCl [Äq.]	NaOD [Äq.]	Löslichkeit
Probe				
DCl, konz.	0.5	15	—	klar, farblos, leichtflüssig
5.0 DCl ME	0.5	5	—	homogen, leicht weiß-milchig
2.0 DCl ME	0.5	2	—	klarer als die angrenzenden Proben, homogen
1.0 DCl ME	0.5	1	—	homogen, leicht weiß-milchig
0.5 DCl ME	0.5	0.5	—	homogen, leicht weiß-milchig
pur	0.5	—	—	homogen, leicht weiß-milchig, keine Tendenz einer Phasentrennung
0.5 NaOD ME	0.5	—	0.5	klare Lösung, leichter Konzentrationsgradient, Absetztendenz
1.0 NaOD ME	0.5	—	1	solide Niederschlagsbildung, klare Phasengrenze, ND und Lösung sind klar und leicht gelblich gefärbt
2.0 NaOD ME	0.5	—	2	vergleichbare Menge an Niederschlag, Phasengrenze jedoch weit weniger deutlich ausgeprägt, ND ist milchig, tropfenförmig
5.0 NaOD ME	0.5	—	5	klare Lösung, vereinzelte Tropfen einer zweiten ebenfalls klaren Phase, leichter Viskositätsanstieg
NaOD, konz.	0.5	—	15	klare Lösung, homogen, sehr viskos

bleibt das Polymer lediglich in reinem D₂O stabil. Schon die vergleichsweise geringe Säuremenge von 0.5 DCl pro Monomereinheit führt bei 70 °C zu ersten Reaktionen im Rückgrat, die Umsetzung mit konzentrierter DCl führt innerhalb der beobachteten Zeitspanne zu einem vollständigen Abbau der Polymerstruktur.

Auch die Umsetzung von MEP 49 mit NaOD zeigt eine Abhängigkeit vom pH-Wert (s. Abb. 7.5 auf Seite 102). In den ³¹P-NMR-Spektren dieser Umsetzungen bei Raumtemperatur ist bis zu einem Verhältnis von 2 NaOD pro Monomereinheit nur ein geringer Einfluss zu erkennen. Makroskopisch allerdings kommt es hier zu einer Phasentrennung und Niederschlagsbildung. Mit mehr Äquivalenten NaOD pro Monomereinheit ist eine Abnahme des ³¹P-NMR-Signals zu beobachten, die jedoch *nicht* mit einem wachsenden Signal von Abbauprodukten einhergeht, vielmehr wird das Polymersignal breiter und schwächer. Der Niederschlag geht erneut in Lösung, bis in konzentrierter Natronlauge nur noch eine einzige klare, wenn auch sehr viskose Lösung resultiert. Der hier beobachtete Effekt ist vermutlich nicht mit einem Abbau des Polymers zu erklären, sondern vielmehr mit der Komplexbildung der Na⁺-Kationen durch die Oligoetherseitenketten. Der Effekt, dass Poly-Oligoether Alkaliionen komplexieren können, ist schon seit den 1970er Jahren von Polyethylenoxid bekannt.^{173–175} Diese Eigenschaft ist die Grundlage für den Einsatz von PEO als Festkörperelektrolyt. Diese ausgeprägten attraktiven Wechselwirkungen zwischen den etherischen Sauerstoffatomen und den Alkaliionen sind ebenfalls von Kronenethern bekannt,^{176,177} bei denen diese Wechselwirkungen bedingt durch die verschiedenen Ringgrößen zudem auch deutlich selektiv sind.¹⁷⁸ Die strukturellen Ähnlichkeiten zwischen PEO, den Kronenethern und dem Oligoether-substituierten MEP legen damit nahe, dass das Verschwinden des MEP-Signals im ³¹P-NMR durch die hohe Konzentration an Na⁺-Kationen und deren Komplexbildung bedingt ist. Bei einer Konzentration von 15 NaOD pro Monomereinheit führt dies makroskopisch zu einem starken Viskositätsanstieg, der sich sicher auch in der Beweglichkeit der einzelnen Polymerketten widerspiegelt. Die einzelnen Kettensegmente können nicht mehr rotieren und werden so in vielen unterschiedlichen Konformationen „eingefroren“, was zur Folge hat, dass ebenso viele unterschiedliche ³¹P-NMR-Signale resultieren, das vormalige scharfe Singulett immer breiter wird und schließlich verschwindet.

Bei den Umsetzungen von MEP mit NaOD in einem Verhältnis von einer bzw. zwei NaOD pro Monomereinheit kann vor allem bei den 70 °C-Messungen das Auftreten eines Signals bei etwa 20 ppm beobachtet werden, das vermutlich einer trimeren Verbindung zugeordnet werden kann. Bei allen anderen NaOD:ME-Verhältnissen ist dieses nur wenig oder gar nicht ausgeprägt.

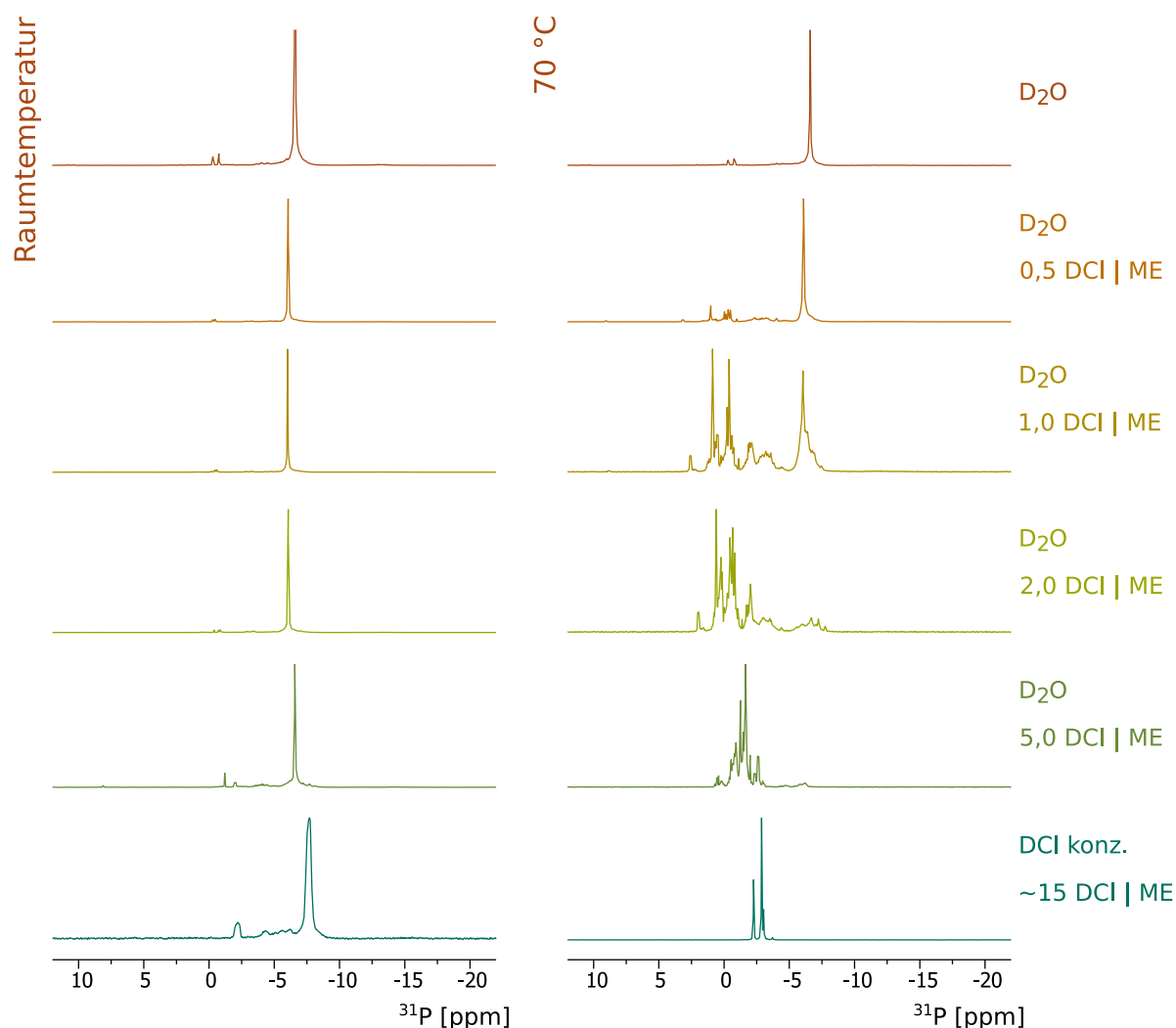


Abbildung 7.4.: MEP-Proben werden als Lösungen in D_2O mit verschiedenen Äquivalenten DCI versetzt. Bereits bei RT (linke Spalte) kann mit zunehmender Säurekonzentration eine Veränderung im ^{31}P -NMR beobachtet werden. Diese sind bis 2.0 DCI | ME noch kaum wahrnehmbar, bereits ab 5.0 DCI | ME aber sehr deutlich. Ein wesentlich dramatischeres Bild zeigt sich nach der thermischen Behandlung der Proben (rechte Spalte, 20 h, 70 °C). Ausschließlich die Referenzprobe in D_2O bleibt unverändert. Die vergleichsweise geringe Säuremenge von 0,5 DCI | ME zeigt erste Reaktionen im Rückgrat, die Umsetzung mit konzentrierter DCI führt innerhalb der beobachteten Zeitspanne aber bereits zu einem vollständigen Abbau der Polymerstruktur. Sämtliche NMR-Proben sind homogen, die wässrige Lösung ist leicht milchig. Mit zunehmender Säuremenge wird die Lösung klarer und leichtflüssiger.

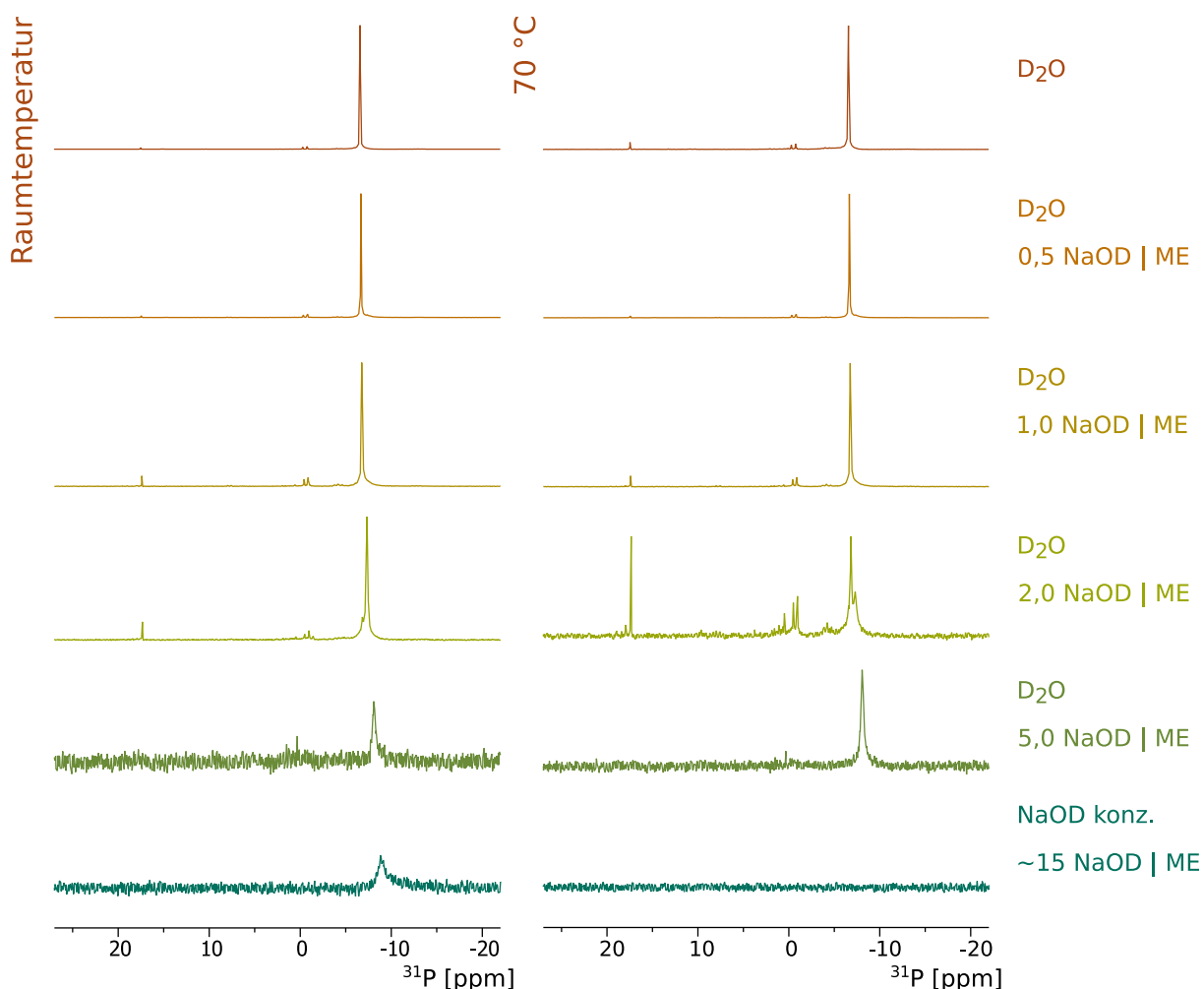


Abbildung 7.5.: MEP-Proben werden als Lösungen in D_2O mit verschiedenen Äquivalenten NaOD versetzt und sowohl bei RT, als auch bei 70 °C ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Bei RT zeigt sich besonders bei einem und zwei Äquivalenten an NaOD ein sehr kleines Signal, das dem cyclischen Trimer zugeordnet werden kann. Die Zugabe von 5 bzw. 15 Äquivalenten NaOD | ME führt nahezu zum Verschwinden des MEP-Signals und zu einem sehr starken Anstieg der Viskosität. Beides kann über eine Komplexierung der Na^+ -Ionen durch die Oligoether-Seitengruppen ähnlich zu PEO oder den Kronenethern erklärt werden. Die Komplexierung des „Überangebotes“ an Kationen führt zu einem „Einfrieren“ der einzelnen Polymermolekül-Segmente in verschiedenen Konformationen, was das Verschwinden des MEP-Signals bedingt. Die Zufuhr von erhöhten Temperaturen intensiviert diese Beobachtungen in allen Fällen.

Mit diesen Untersuchungen konnten darüber hinaus auch Erkenntnisse über die Protonenaffinität und deren Einfluss auf die Lage der NMR-Signale gewonnen werden. Die terminale Funktionalisierung mit dem Triphenylmonomeren $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 33 stellt dabei auch bei variierenden pH-Werten und damit einer veränderten Protonierung/Deprotonierung des Wasser-Signals eine definierte intramolekulare Referenz dar, die jedoch bedingt durch das große Verhältnis zwischen den Endgruppen von 350:1 bei einem Polymerisationsgrad von 700 nur bei starker Vergrößerung sichtbar sind (siehe auch Abb. 6.7 auf Seite 75).

Abb. 7.6 zeigt zunächst die ^1H -NMR-Spektren von endgeschütztem MEP 49 unter den verschiedenen DCl-Konzentrationen bei Raumtemperatur – ohne weitere Normierung auf die aromatischen Signale der Endgruppen. Mit zunehmender DCl-Menge kommt es zu einer Hochfeldverschiebung der Seitengruppensignale um etwa 2 ppm, während das Wasser-Signal einen etwa gleichstarken Tieffeld-Shift erfährt. Abgesehen von der Messung in konzentrierter DCl ändern sich Form und Lage der Seitengruppensignale untereinander nicht.

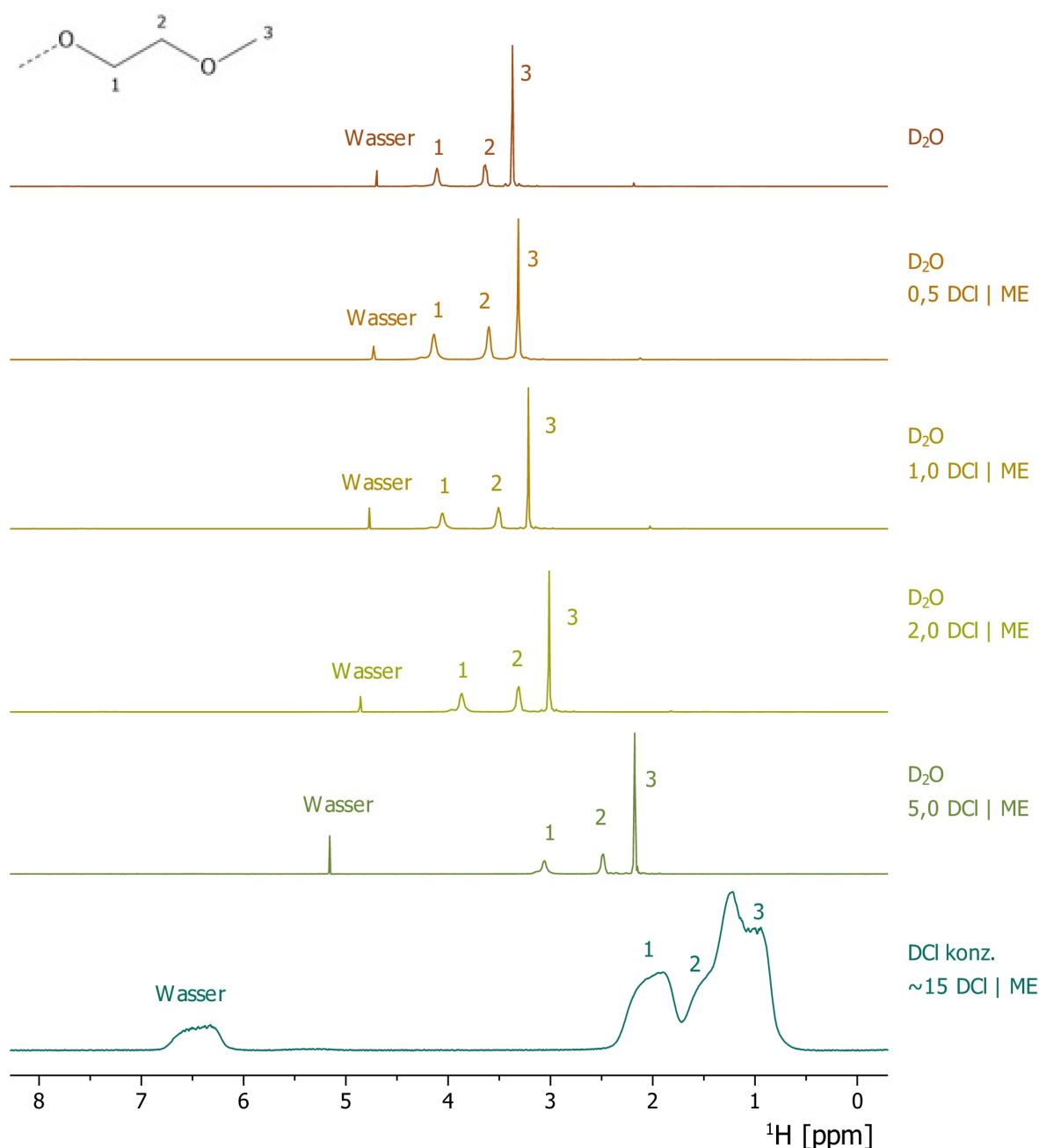


Abbildung 7.6.: Endgeschützte MEP-Proben werden als Lösungen in D_2O bei RT mit verschiedenen Äquivalenten DCl versetzt. Die Rohspektren zeigen einen starken Hochfeldshift für die ME-Seitengruppen, während das Wassersignal einen starken Tieffeldshift erfährt.

Es scheint an dieser Stelle allerdings sinnvoll, auf die aromatischen Protonen zu normieren. Dabei zeigt sich, dass die Lage der $-\text{OCH}_3$ - sowie der $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ Signale bei den unterschiedlichen DCl-Mengen nicht ändert. Ein Tieffeld-Shift kann ausschließlich für das Wassersignal beobachtet werden. Diese Beobachtung ist nicht weiter verwunderlich, da vermutlich nicht die etherischen Seitengruppen, sondern das P-N-Rückgrat die Protonen aufnimmt. Aus den ^{31}P -NMR-Spektren kann allerdings keine Aussage diesbezüglich getroffen werden. Eine genauere Analyse des Verhaltens unter verschiedenen pH-Werten wird in Kapitel 13 auf Seite 183 diskutiert.

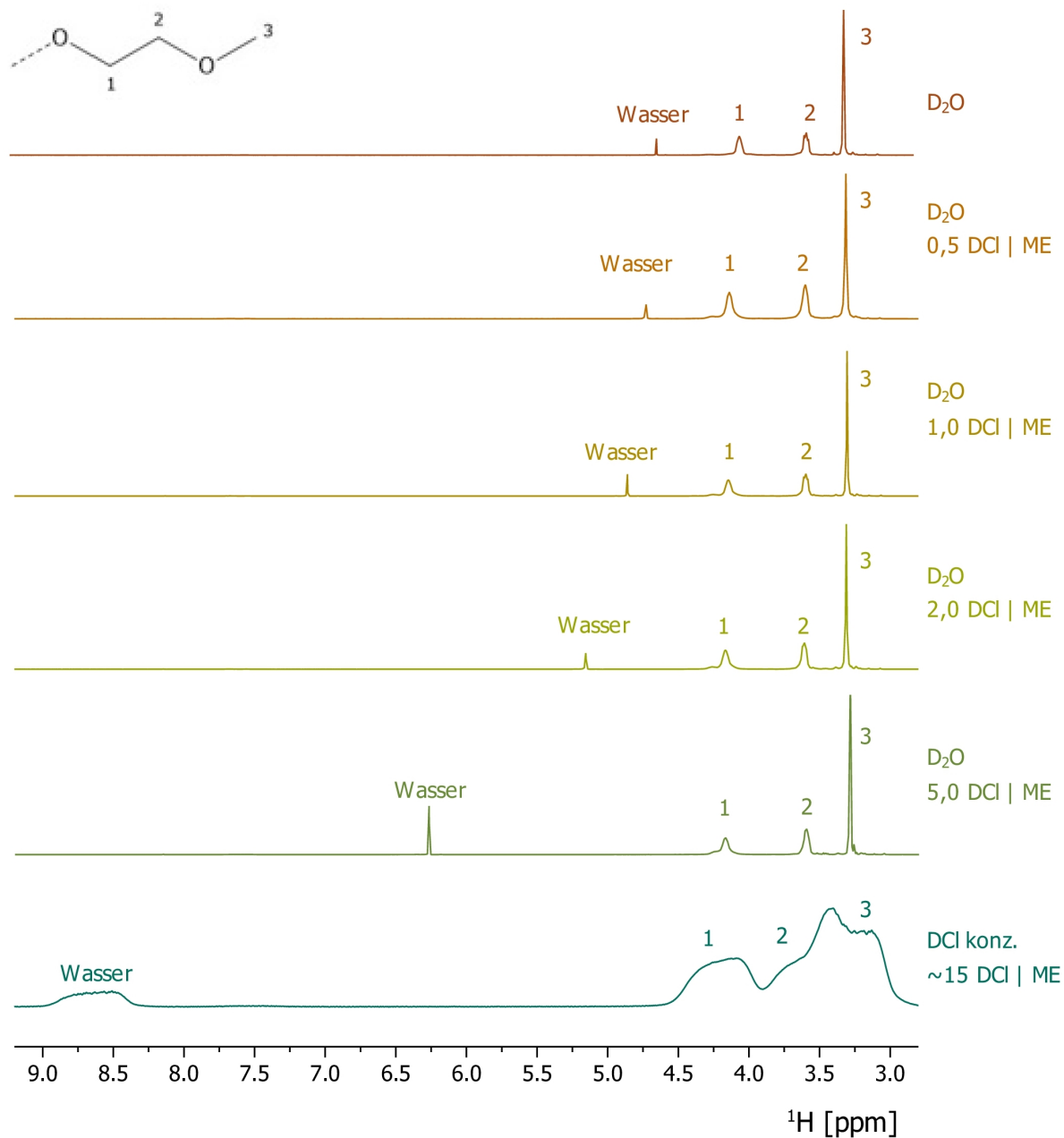


Abbildung 7.7.: Die Normierung der in Abb. 7.6 dargestellten ^1H -NMR-Spektren auf die aromatischen Phenylsubstituenten der Endgruppen führt zu einem veränderten Bild. Hier zeigt es sich, dass die Zugabe von DCl an der Form und Lage der ME-Seitengruppen-Signale bis auf die Umsetzung mit konzentrierter Säure keine Änderung mit sich bringt, einzig für das Wasser-Signal kann eine Tieffeldverschiebung beobachtet werden.

7.2.2 Stabilität von Poly-(bis(2-methoxy-(2'-ethoxy)ethoxy)phosphazen)

Poly-(bis(2-methoxy-(2'-ethoxy)ethoxy)phosphazen) MEEP 50 ist nach MEP 49 das nächsthöhere Homologe in der Reihe der Oligoether-substituierten Polyphosphazene. Wie MEP 49 ist MEEP 50 auch bei Polymerisationsgraden von 700 ein honigartiges klares Polymer, es weist eine leichte beige-braune Färbung auf.

MEEP 50 verhält sich in ersten Säuretests in einer 4:1-Mischung aus THF und konzentrierter wässriger Salzsäure unter Rückfluss wie MEP 49 und baut innerhalb weniger Stunden vollständig ab. Um auch hier eine bessere Einschätzung über dessen pH-abhängiges Verhalten zu bekommen, werden auch mit MEEP 50 pH-abgestufte NMR-spektroskopische Untersuchungen zwischen pH 1 und 14 vorgenommen, Tabelle 7.4 gibt hierzu einen Überblick.

Tabelle 7.4.: Übersicht der pH-abhängigen NMR-Experimente mit MEEP 50. Diese werden als Lösungen in D₂O mit verschiedenen Mengen an DCl oder NaOD versetzt (zu den Einzelheiten siehe Tabelle 16.2 auf Seite 224). Es zeigt sich ein vom Säure- beziehungsweise Basegehalt abhängiges Verhalten, welches nach Energiezufuhr (20 h bei 70 °C) eine noch deutlichere Ausprägung zeigt.

Probe	MEEP [mmol]	DCl [Äq.]	NaOD [Äq.]	Löslichkeit
DCl, konz.	0.5	15	—	klar, zart gelb, leichtflüssig
5.0 DCl ME	0.5	5	—	homogen, leicht gelb-milchig, zunehmende Trübung
2.0 DCl ME	0.5	2	—	homogen, leicht gelb-milchig, zunehmende Trübung
1.0 DCl ME	0.5	1	—	homogen, leicht milchig, zunehmende Trübung und Gelbfärbung
0.5 DCl ME	0.5	0.5	—	homogen, leicht milchig, zunehmende Trübung
pur	0.5	—	—	homogen, leicht weiß-milchig, keine Tendenz einer Phasentrennung
0.5 NaOD ME	0.5	—	0.5	klare gelbliche Lösung, beginnende Phasentrennung
1.0 NaOD ME	0.5	—	1	klare Phasengrenze, ca. $\frac{1}{4}$ zu $\frac{3}{4}$, beide Phasen sind klar
2.0 NaOD ME	0.5	—	2	vergleichbar mit der oberen Probe, allerdings ist die Phasengrenze tropfenförmig ausgeprägt
5.0 NaOD ME	0.5	—	5	klare Lösung, vereinzelte sehr wenige Tropfen einer zweiten ebenfalls klaren Phase, leichter Viskositätsanstieg
NaOD, konz.	0.5	—	15	klare Lösung, homogen, sehr viskos

Die Umsetzung von MEEP 50 bei Raumtemperatur zeigt bis zu einem Verhältnis von 2 DCl pro Monomereinheit kaum einen Einfluss auf die erhaltenen ³¹P-NMR-Spektren, erst bei 5 DCl pro ME wird eine deutlich beginnende Hydrolyse sichtbar, 15 DCl beschleunigen diesen Vorgang noch mehr. Bei den gleichen Umsetzungen bei 70 °C ist lediglich die Probe in D₂O stabil, bereits bei der niedrigsten Säurekonzentration ist die einsetzende Hydrolyse zu erkennen. Mit steigender DCl-Menge ist ein stärkeres Fortschreiten zu beobachten: bereits bei 2 DCl pro ME sind nur noch Restmengen an Polymer vorhanden, bei höheren Anteilen ist es vollständig verschwunden.

Die Beobachtungen bei der Behandlung von MEEP 50 mit verschiedenen Äquivalenten an NaOD sind vergleichbar mit jenen bei MEP 49. Im Gegensatz zu den dortigen Untersuchungen kann jedoch für MEEP 50 kein Trimer in den Spektren mittlerer NaOD-Konzentration gefunden werden, wohl aber auch die Tendenz zur Niederschlagsbildung, die sich bei höheren Konzentrationen wieder verliert. Der ebenfalls beobachtete starke Viskositätsanstieg bei zunehmender NaOD-Menge führt wie bei MEP 49 zu einer Abnahme des ³¹P-NMR-Signals, bis es schließlich in konzentrierter NaOD ganz verschwunden ist.

Wie für MEP 49 kann für MEEP 50 im Basischen keine Hydrolyse festgestellt werden, die Polymere sind vielmehr stabil. Der beobachtete Viskositätsanstieg verbunden mit dem Verschwinden des Polymersignals bei zunehmender NaOD-Konzentration lässt sich auch hier über eine Koordination der Na⁺-Ionen erklären, wie sie von PEO oder den Kronenethern bekannt ist.^{173–177}

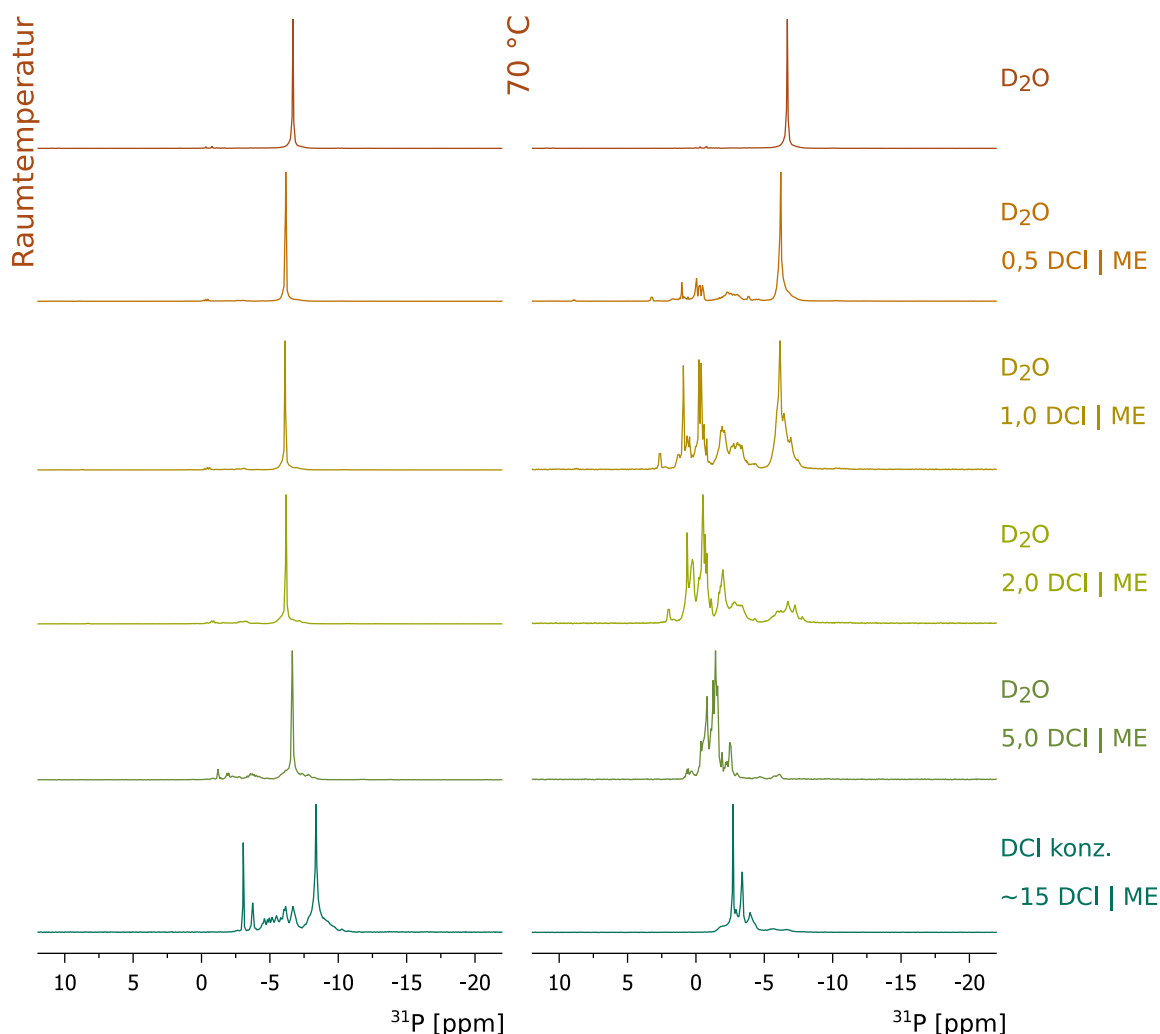


Abbildung 7.8.: Bei der Behandlung von MEEP 50 mit unterschiedlichen Mengen an DCl in D_2O kommt es ganz ähnlich zu den Untersuchungen von MEP 49 zur Hydrolyse der Polymere. Bei RT bis zu einem DCl|ME-Verhältnis von 2:1 ist dies noch kaum zu beobachten, bei 5 bzw. 15 DCl pro ME hat die Hydrolyse dagegen schon merklich eingesetzt. Die Fortführung der Umsetzungen bei 70 °C führt schon bei der geringsten DCl-Konzentration zu einsetzenden Abbaureaktionen bis hin zu vollständig hydrolysiertem MEEP 50 für die Umsetzung in DCl konz.

VISSCHER und ALLCOCK¹⁷⁹ berichteten 1994 über ihre Untersuchungen zur Stabilität von MEEP 50. Sie fanden für MEEP eine Langzeitstabilität unter neutralen und basischen, jedoch eine ausgeprägte Hydrolyseempfindlichkeit unter sauren Bedingungen, die durch Wärmezufuhr noch verstärkt wurde. Sie vermuteten, dass diese Empfindlichkeit durch verbliebene P–Cl-Fehlstellen verursacht wurde, hielten dies allerdings bei einem Rest-Cl-Gehalt von 0.046 % für wenig wahrscheinlich. Weitere Umsetzungen mit starken Säuren bei Raumtemperatur führten zu einem Abbau der Ketten. Sie postulierten einen Mechanismus, nach dem die Protonierung eines Rückgratstickstoffs bzw. die Spaltung einer P–O-Bindung zu einer Phosphazan-Struktur führt, die sehr empfindlich gegenüber einer weiteren hydrolytischen Spaltung ist.

Bei ihrer Untersuchung der Stabilität von MEEP 50 gegen verschiedene Basen konnten sie keinen Abbau feststellen, beobachteten allerdings bei allen verwendeten Basen eine deutliche Niederschlagsbildung. Vernetztes MEEP fiel nicht als Niederschlag aus, Visscher und Allcock konnten aber ein starkes Schrumpfen der gequollenen Hydrogele feststellen.

MEEP 50 wird im Folgenden auch in Langzeitexperimenten hydrolytischen Stabilitätstests mit Wasser, Salzsäure sowie Pufferlösungen definierter pH-Werte unterzogen. Tabelle 7.5 auf Seite 114 gibt einen Überblick hierzu. Im Vergleich zu den NMR-pH-Experimenten werden hier wesentlich verdünntere Lösungen verwendet. Neben Untersuchungen unter neutralen Bedingungen in einer THF|Wasser-Mischung werden auch die Langzeitstabilitäten in einer THF|Salzsäuremischung sowie in Mischungen aus THF und pH-definierten Pufferlösungen (siehe Abschnitt 15.1 auf Seite 203) untersucht.

Tabelle 7.5.: Übersicht der verschiedenen Umgebungsbedingungen für die Stabilitätsuntersuchungen von MEEP 50. Die Einwaage an Polymer ist mit 0.5 g stets identisch, auch die Lösungsmittelmenge bleibt gleich.

Bedingungen THF:B	MEEP		Verhältnis	THF	B	Äquivalente	
	<i>m</i> [g]	<i>n</i> [mmol]	THF:B	<i>V</i> [ml]	<i>V</i> [ml]	<i>n</i> [mmol]	B:ME
THF:H ₂ O _{dest.}	0.5 g	1.8	4:1	40	10	–	–
THF:HCl _{konz.}	0.5 g	1.8	4:1	40	10	120.8	67:1
THF:fixanal TM pH 1 (HCl)	0.5 g	1.8	4:1	40	10	1.4	0.8:1
THF:fixanal TM pH 13 (NaOH)	0.5 g	1.8	4:1	40	10	1.3	0.7:1

MEEP bleibt in wässrig-neutraler Umgebung bei RT über mehr als drei Wochen stabil und zeigt keinerlei Abbaureaktionen (siehe Abb. 7.12 auf Seite 111). In THF|HCl_{konz.} bestätigt sich das Bild, das sich bereits für die Kurzzeitmessungen gezeigt hat: MEEP 50 baut innerhalb von 24 h vollständig ab. In den Langzeitmessungen liegt das Verhältnis von HCl:Monomereinheit mit fast 70:1 sogar noch deutlich über dem höchsten Verhältnis in den pH-NMR-Untersuchungen. Die Umsetzungen mit der Pufferlösung fixanalTM pH 1 entsprechen mit einem Verhältnis von 0.8:1 etwa den NMR-Messungen mit 0.5 bzw. 1.0 Äquivalenten an DCl pro Monomereinheit (Abb. 7.13 auf Seite 112). Bei Raumtemperatur kann für MEEP 50 innerhalb von einer Woche kein Abbau festgestellt werden. Die identische Umsetzung unter Rückfluss weist erst nach drei Tagen Hinweise auf eine beginnende Hydrolyse auf, nach einer Woche ist noch immer Polymer neben bereits entstandenen Abbauprodukten enthalten. MEEP 50 zeigt also auch über eine längere Dauer eine sehr gute Stabilität gegen verdünnte Salzsäure bei Raumtemperatur, erhöhte Temperaturen führen allerdings zu einem Abbau.

Die bereits gefundene Stabilität gegenüber basischen Umgebungen bestätigt sich ebenso in den Langzeitmessungen bei einem NaOH:Monomereinheit-Verhältnis von 0.7:1. Sowohl bei Raumtemperatur, als auch unter Rückfluss ist kein Abbau festzustellen. Bei dieser vergleichsweise geringen Zahl an Äquivalenten wird weder ein Viskositätsanstieg, noch eine signifikante Abschwächung des ³¹P-NMR-Signals beobachtet (s. Abb. 7.14 auf Seite 113).

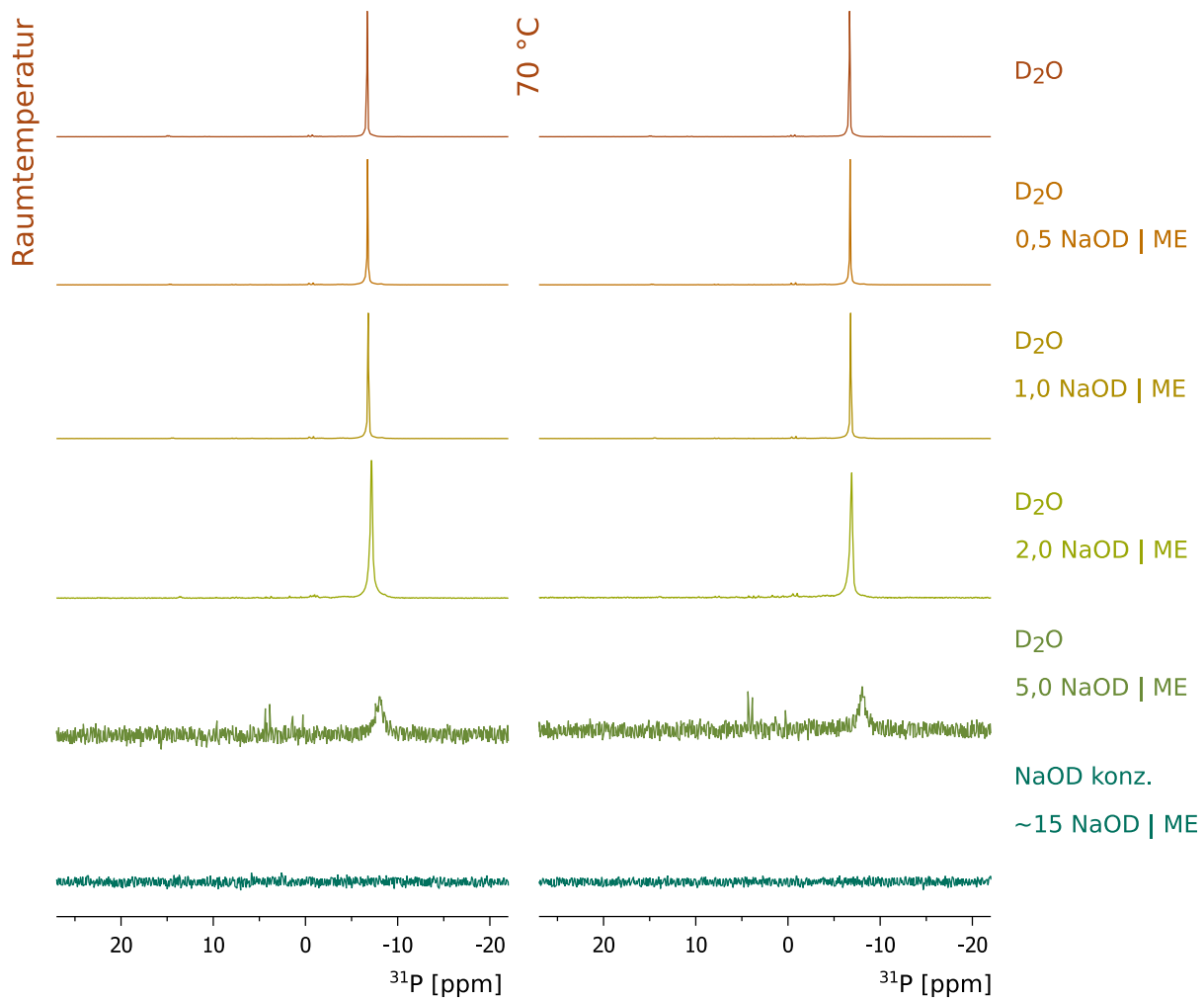


Abbildung 7.9.: Die Umsetzung von MEEP50 mit unterschiedlichen Anteilen an NaOH zeigt keine Anzeichen für einen Abbau im Basischen. Allerdings nimmt die Intensität der ^{31}P -NMR-Signale mit steigender NaOD-Konzentration stark ab, gleichzeitig werden die Proben zunehmend viskoser. Diese beiden Effekte gehen vermutlich auf eine Na^+ -Ionen-Komplexierung zurück, die die einzelnen Kettensegmente in ihrer freien Beweglichkeit hindert und so sowohl die Messbarkeit im ^{31}P -NMR unterdrückt, als auch die Viskosität erhöht.

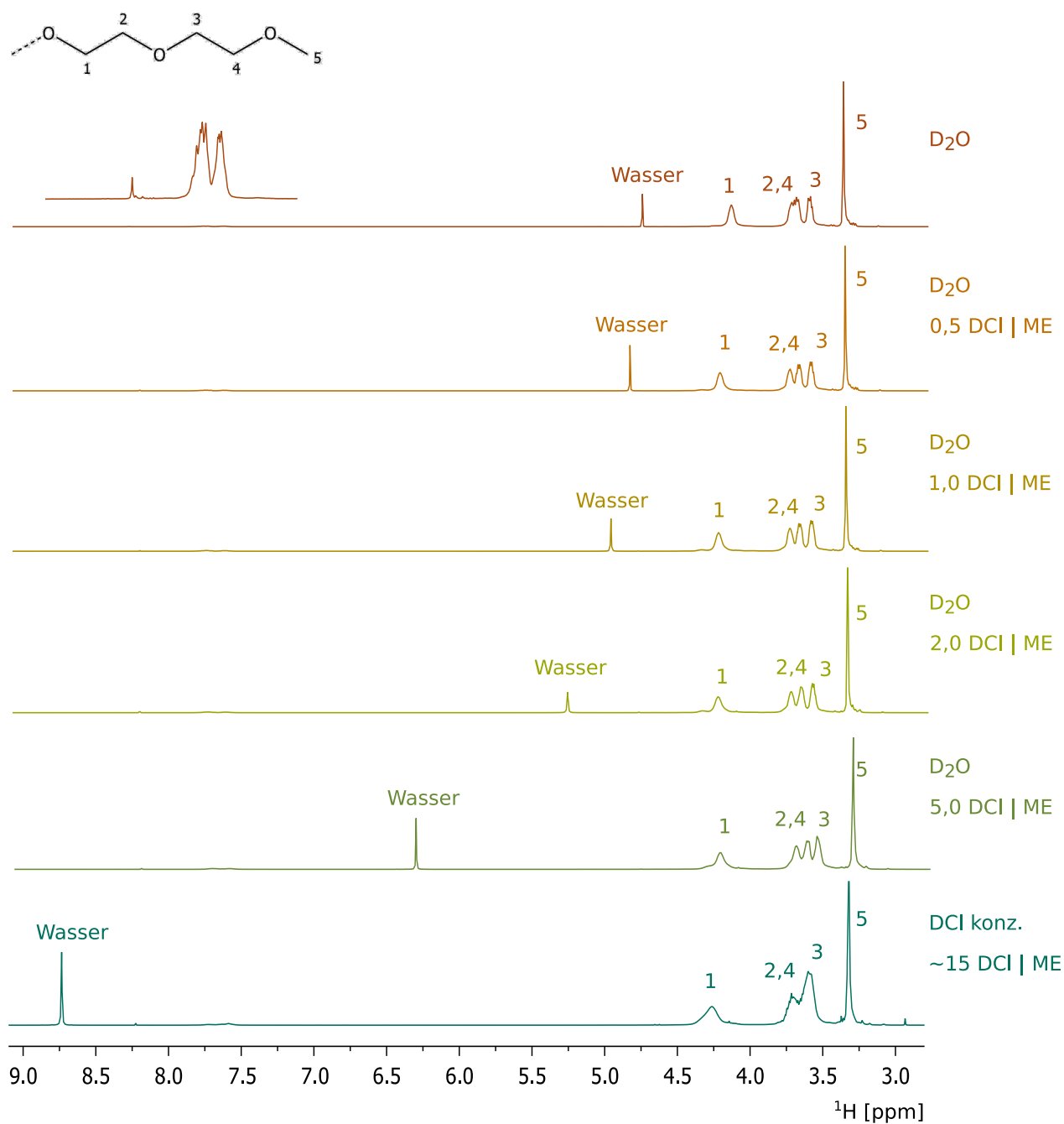


Abbildung 7.10.: Im Rahmen der Stabilitätsuntersuchungen bei unterschiedlichen pH-Werten wird auch der Einfluss auf die Lage der Protonensignale im ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur betrachtet. Dabei zeigt sich ein nur sehr geringer Einfluss: eine leichte Säurebelastung von einem halben bis fünf DCl pro Monomereinheit führt zu einer besseren Trennung der Protonensignale 2 und 4, die in reinem D_2O und konzentrierter DCl zusammenfallen. Das Wassersignal allerdings verschiebt sich mit steigendem Protonierungsgrad in Richtung Tieffeld. Alle Signale sind auf die endständige $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}$ normiert.

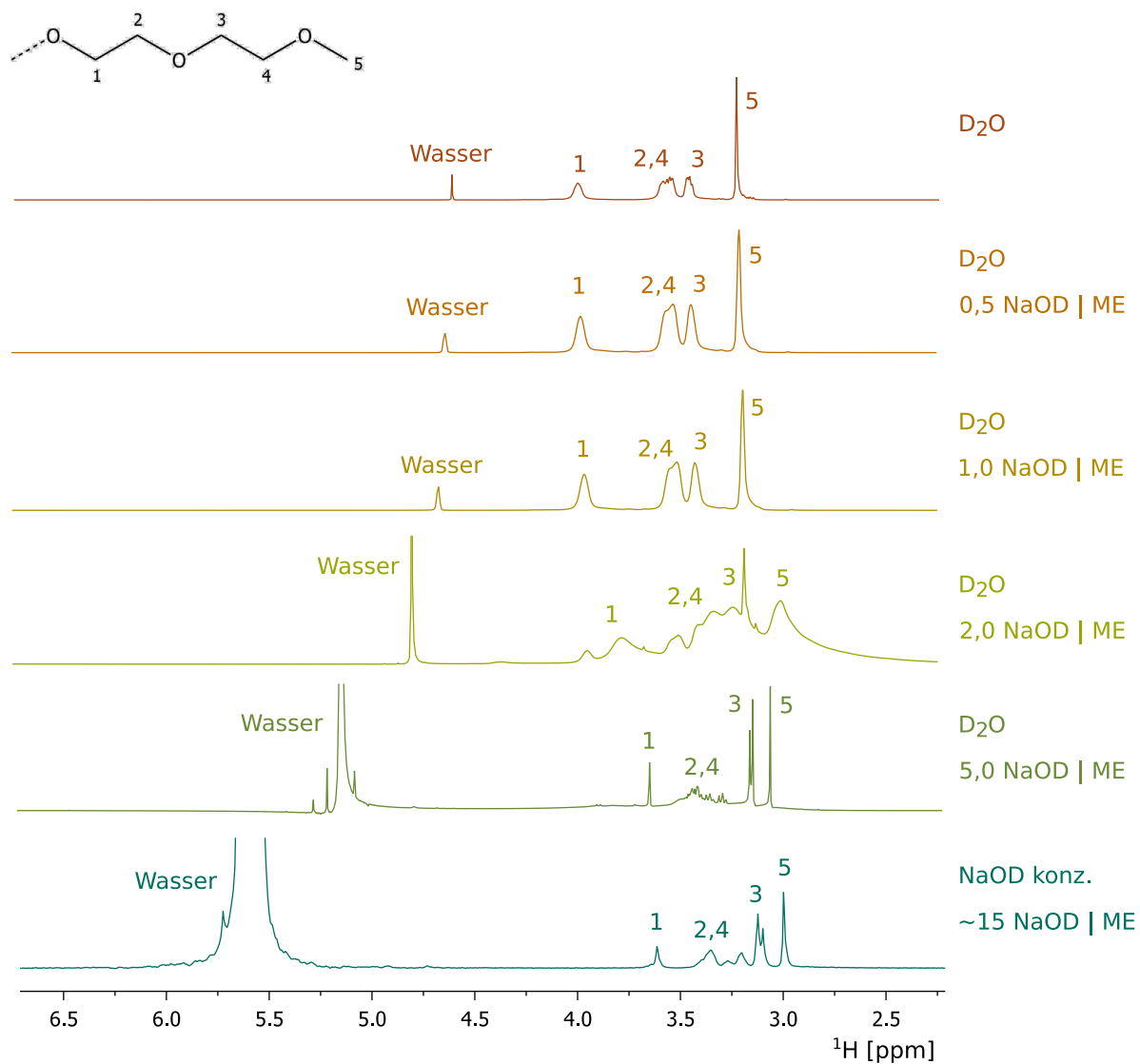


Abbildung 7.11.: Im Basischen ist der Einfluss des pH-Wertes auf die Lage der Protonensignale deutlich stärker ausgeprägt. Bis zu einem Äquivalent NaOD pro Monomereinheit ist kaum eine Änderung festzustellen, bei 2 Äquivalenten laufen die einzelnen Signale zusammen, um sich darüber hochfeldverschoben wieder zu trennen. Das Wassersignal weist mit zunehmender NaOD-Konzentration eine Tieffeldverschiebung auf.

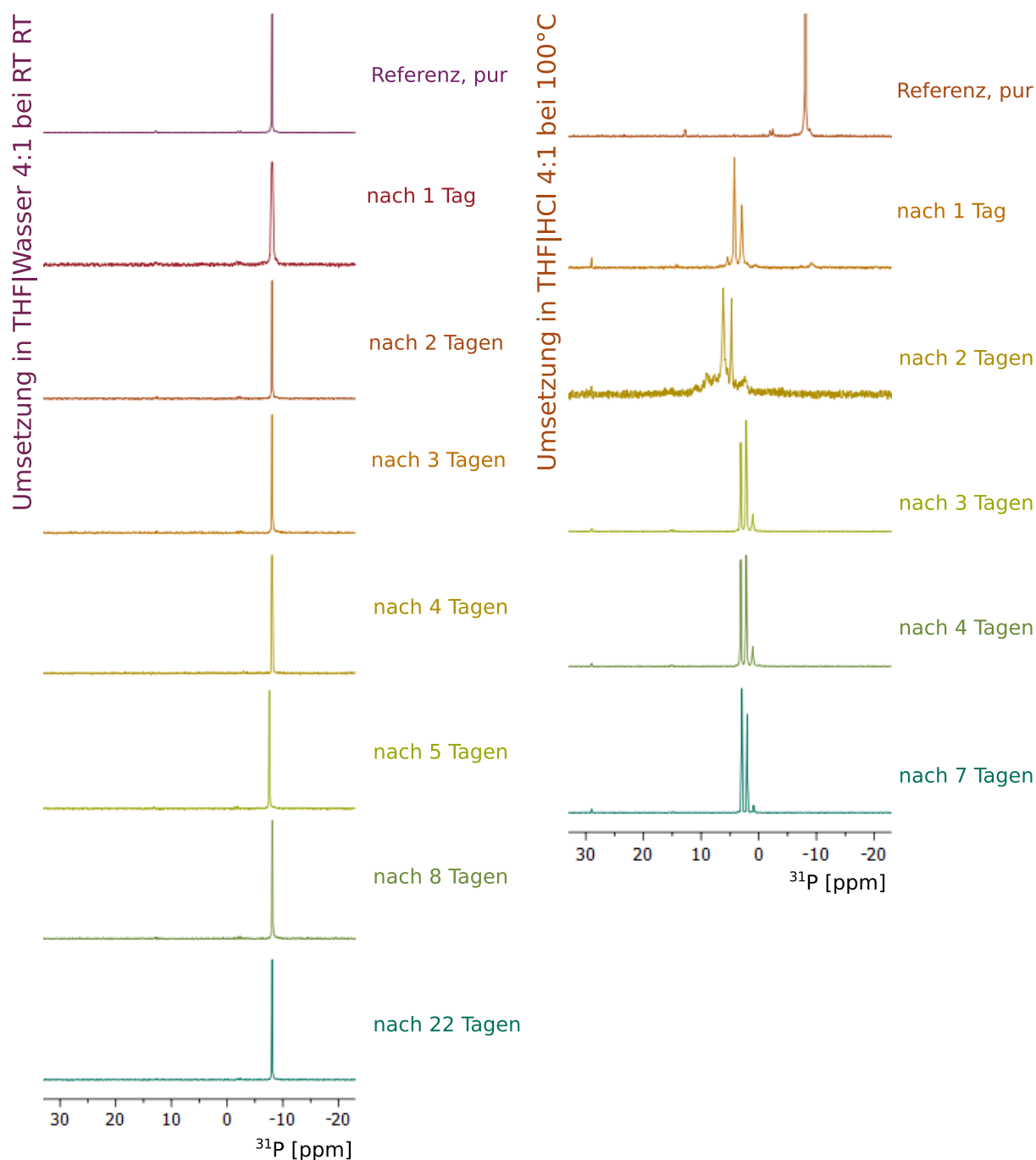


Abbildung 7.12.: Langzeitumsetzungen von MEEP48 in THF:Wasser 4:1 bei RT (links) und THF:HCl_{konz.} 4:1 bei 100 °C (rechts). Nach drei Wochen in wässriger Lösung kann keine Hydrolyse beobachtet werden. Diese Beobachtung korreliert mit der sehr guten Lagerbeständigkeit des Polymers bei Laborbedingungen. Auch nach mehreren Jahren zeigt sich das Polymer quasi unverändert in den Analysen. Im Gegensatz dazu unterliegt MEEP 50 in THF:HCl 4:1 und 150 °C bereits nach 24 h einer vollständigen Hydrolyse.

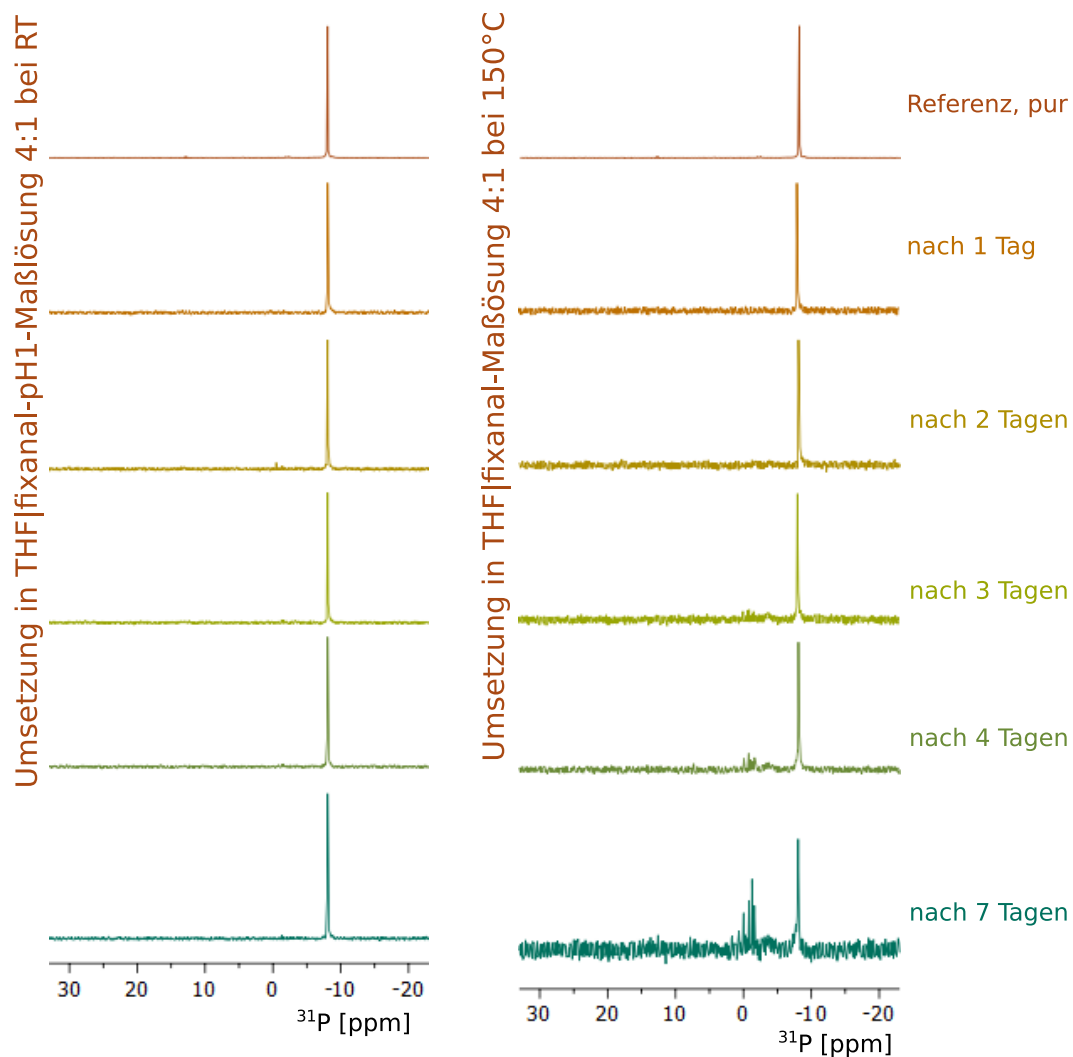


Abbildung 7.13.: Langzeit-Stabilitätsuntersuchungen von MEEP 48 in THF:fixanalTM-Pufferlösung pH 1 bei RT (links) sowie bei 150 °C (rechts). Die fixanalTM-Pufferlösung stellt eine wässrige Lösung von HCl und KCl dar, die 4:1 Lösungsmittelmischung enthält 0.8 Äquivalente HCl pro ME. Bei RT zeigt MEEP 50 mit der relativ geringen Säuremenge eine sehr gute Stabilität, es kann kein Abbau festgestellt werden. Die gleiche Umsetzung bei 150 °C führt dagegen innerhalb weniger Tage zu einem deutlich einsetzenden Abbau.

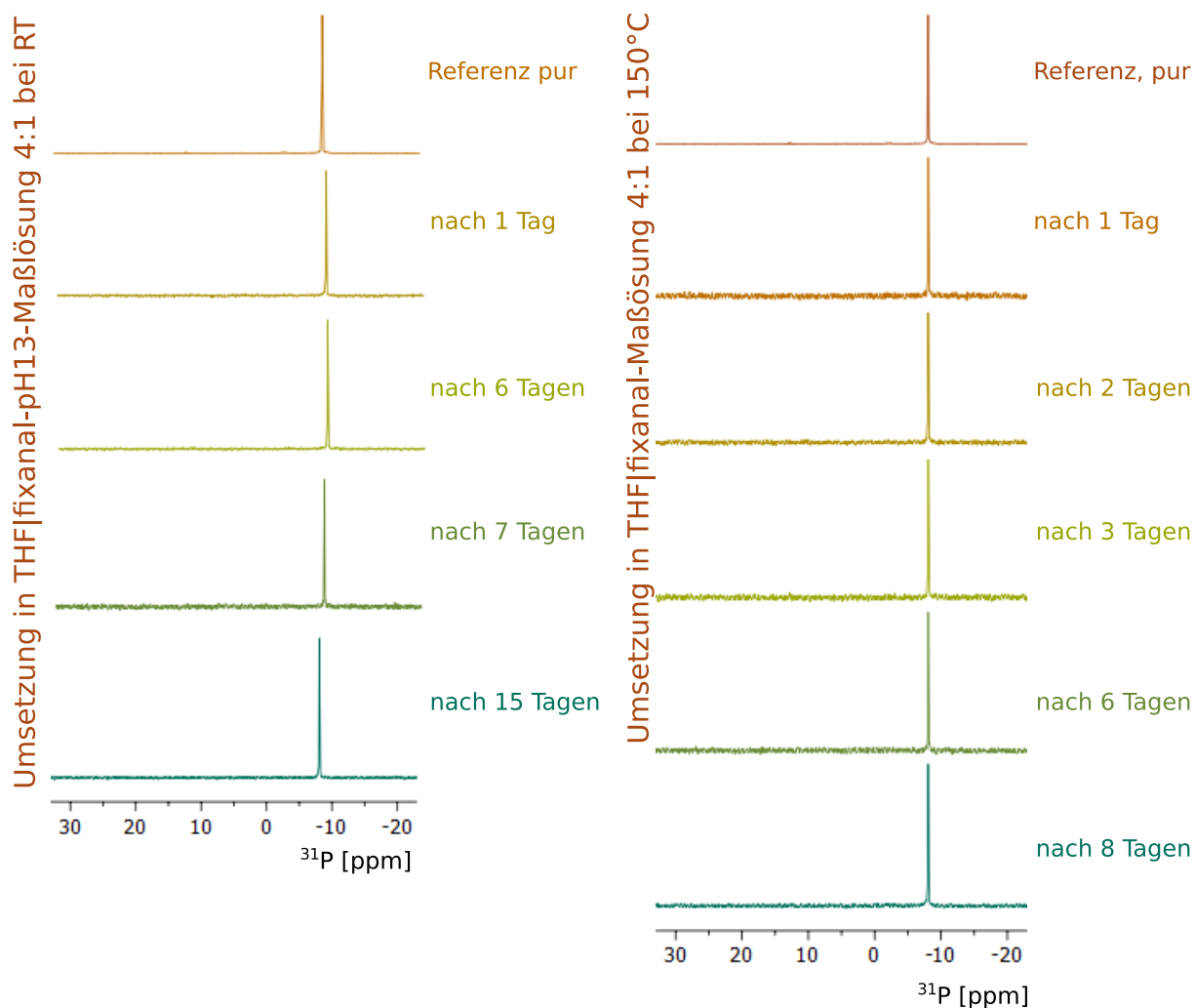


Abbildung 7.14.: Langzeit-Stabilitätsuntersuchungen von MEEP 48 in THF:fixanal™-Pufferlösung pH 13 bei RT (links) sowie bei 150 °C (rechts). Die fixanal™-Pufferlösung stellt eine wässrige Lösung von NaOH und NaCl dar, die 4:1 Lösungsmittelmischung enthält 0.7 Äquivalente NaOH pro ME. Weder bei RT, noch bei 150 °C kann eine Hydrolyse beobachtet werden.

7.2.3 Stabilität von Poly-(bis(2,2,2-trifluorethoxy)phosphazen)

Poly-(bis(2,2,2-trifluorethoxy)phosphazen) TFEP 48 ist im Gegensatz zu den Oligoether-substituierten Polyphosphazen MEP 49 und MEEP 50 ein weißer Feststoff und je nach Kettenlänge spröde-kristallin oder filmbildend. In Wasser und wässrigen Medien ist es absolut unlöslich, löst sich allerdings hervorragend in polyaren organischen Lösungsmitteln wie THF.

Zur Untersuchung der Stabilität von TFEP 48 werden Proben über mehrere Tage in neutraler, saurer und basischer Umgebung bei Raumtemperatur sowie unter Rückfluss gerührt. Die Beständigkeit in neutraler Umgebung wird in einer THF|Wasser-Mischung verfolgt. Die Säurestabilität wird gegenüber THF|HCl|Wasser, wässrige fixanalTM-pH1-Maßlösung sowie zur Untersuchung der Beständigkeit gegenüber den als Substituenten geplanten Phosphonsäuregruppen auch gegenüber THF|Methylphosphonsäure. Auch im basischen Bereich wird eine fixanalTM-Maßlösung mit einem pH von 13 eingesetzt. Tabelle 7.6 gibt einen Überblick über die verschiedenen Bedingungen.

Tabelle 7.6.: Übersicht der verschiedenen Umgebungsbedingungen für die Stabilitätsuntersuchungen von TFEP 48. Die Einwaage an Polymer ist mit 0.5 g stets identisch, auch die Lösungsmittelmenge bleibt gleich. (*MPS ist ein Feststoff, daher hier die Angabe für die Einwaage *m* in [g])

Bedingungen	TFEP	Verhältnis	Volumenanteile	
	<i>m</i> [g]	THF:X	<i>V</i> _{THF} [ml]	<i>V</i> _X [ml]
THF:H ₂ O _{dest.}	0.5 g	4:1	40	10
THF:HCl _{konz.}	0.5 g	4:1	40	10
THF:fixanal TM pH 1	0.5 g	4:1	40	10
THF:fixanal TM pH 13	0.5 g	4:1	40	10
THF:MPS*	0.5 g	20:1	40	2 g

Über die Dauer der Erstellung dieser Arbeit konnte für TFEP 48 eine sehr gute Lagerbeständigkeit gefunden werden. Synthetisierte Proben zeigten auch nach über zwei Jahren keine Veränderung. Diese Beobachtung spiegelt sich in der Stabilität gegenüber Wasser wieder (siehe Abb. 7.15 auf Seite 115). In neutral-wässriger Umgebung ist bei Raumtemperatur auch nach gut drei Wochen keine Veränderung im ³¹P-NMR und auch kein Abbau festzustellen.

Nicht anders sieht es aus, wenn TFEP 48 einer HCl-sauren Umgebung bei Raumtemperatur ausgesetzt wird (siehe Abb. 7.16 auf Seite 116). Während drei Wochen kann auch hier keine Veränderung in den ³¹P-NMR-Spektren festgestellt werden. Die identische Umsetzung bei 100 °C führt auch hier nicht zu einem erkennbaren Abbau des Polymers. Mit diesen Ergebnissen vergleichbar ist das Resultat der Umsetzung mit der sauren fixanalTM-Maßlösung (siehe Abb. 7.17 auf Seite 117). Bei Raumtemperatur kann innerhalb von einer Woche auch hier keine Veränderung festgestellt werden, ebenso wenig unter nochmals gesteigerten Temperaturen von 150 °C.

Im Gegensatz zu den beiden wasserlöslichen Polyphosphazen MEP 49 und MEEP 50 zeigt das hydrophobe TFEP 48 unter wässrigen sauren Bedingungen auch unter Siedehitze eine sehr hohe Stabilität. Diese Eigenschaft lässt vermuten, dass auch die Anbindung der Phosphonsäure an ein derart hydrophobisiertes Polymer *nicht* zu einem Abbau führen wird. Um diese Hypothese zu untersuchen, wird TFEP 48 in THF mit Methylphosphonsäure MPS als Modellschubstanz versetzt. Diese Umsetzung, bei der MPS mit einem 14fachen Überschuss bezogen auf eine Monomereinheit eingesetzt wird, zeigt ebenfalls keinen Abbau (siehe Abb. 7.15 auf Seite 115), jedoch entsteht ein drittes Signal im ³¹P-NMR-Spektrum, das dem cyclischen Trimer entsprechen könnte. Diese Vermutung bestätigte sich allerdings nicht, vielmehr scheint hier bei den erhöhten Temperaturen ein metathetischer Austausch der Seitengruppen zwischen dem Polymer und der Methylphosphonsäure stattzufinden.

MEP 49 und MEEP 50 zeigen bei der Umsetzung im Basischen eine starke Viskositätserhöhung, die mit einem Verschwinden des Polymersignales im ³¹P-NMR einhergeht. Diese Effekte werden auf die Komplexbildung der Na⁺-Kationen durch die Oligoether-Seitengruppen zurückgeführt. Interessanterweise kann auch für TFEP 48 eine Abnahme der Polymersignale sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei 150 °C festgestellt werden, wenn auch weniger stark. Ein Abbau kann nicht beobachtet werden.

Insgesamt zeigt sich, dass TFEP 48 weder im neutralen, noch im basischen oder unter Säurebelastung abbaut, was sich auch unter Rückfluss bestätigt. Es ist zu vermuten, dass die Nutzung dieser Seitengruppeneigenschaften zur Anbindung der Phosphonsäuren zu einem stabilen Polymer führen würde.

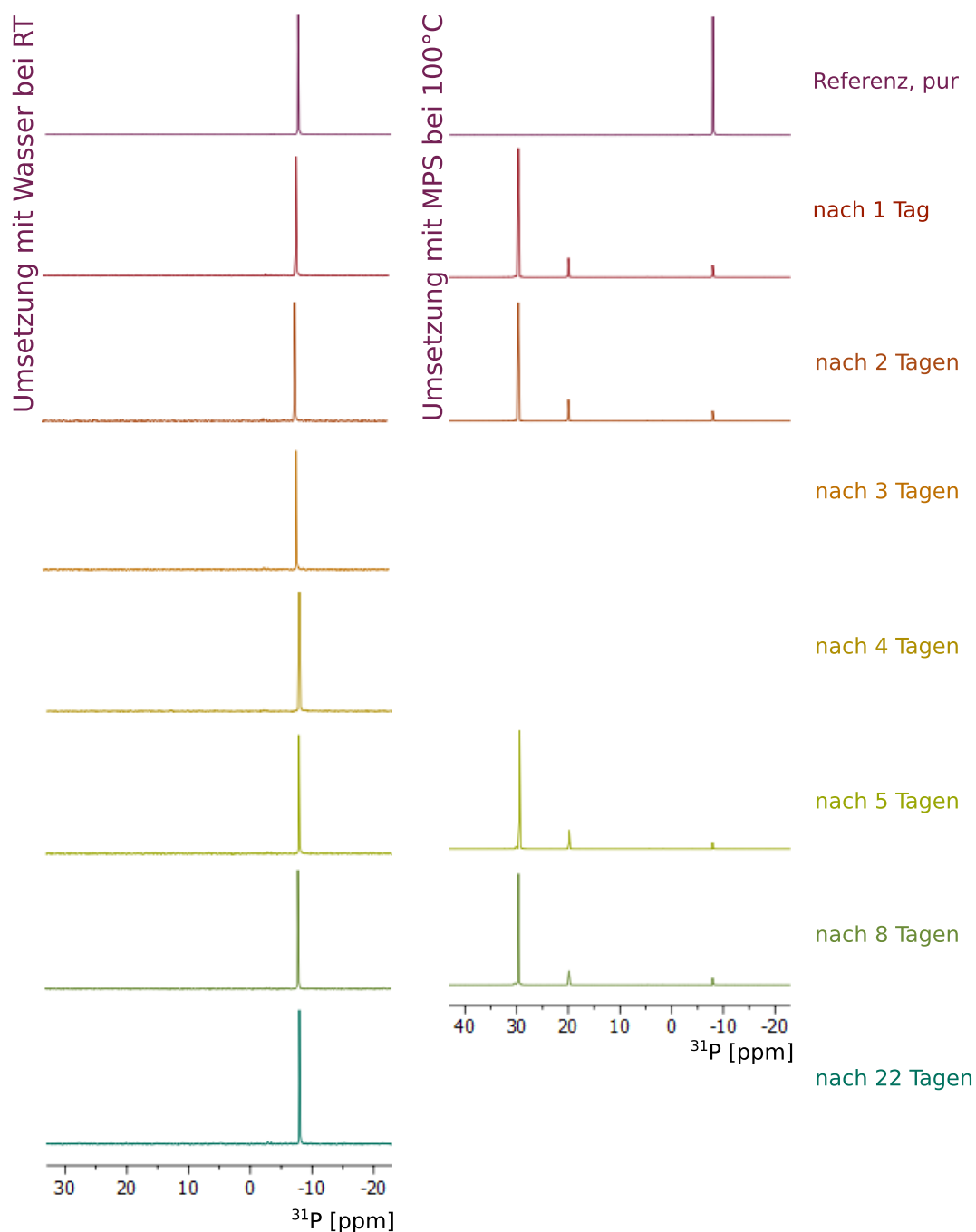


Abbildung 7.15.: Langzeitumsetzungen von TFEP 48 mit Wasser bei RT (links) und mit Methylphosphonsäure bei 100 °C (rechts). TFEP zeigt nicht nur unter Laborbedingungen eine sehr gute Lagerfähigkeit auch über Jahre, sondern ist auch unter direkter Wassereinwirkung über drei Wochen stabil. Ziel dieser Arbeit ist die Synthese hydrolysestabiler Polyphosphazene. Bei der polymeranalogen Anbindung der Phosphonsäuren über etherisch angebundene Alkylspacer (siehe Kapitel 5 auf Seite 59) zeigte es sich, dass die zugrundeliegende Polymerstruktur weder die wässrig-saure Verseifung der Phosphonsäureester, noch die freien Säuren übersteht, es kommt während der Umsetzung zum Abbau. Aus diesem Grund wird TFEP 48 in einer Modellumsetzung mit Methylphosphonsäure MPS (^{31}P -NMR: 30 ppm) versetzt und die Umsetzung über eine Woche bei 100 °C verfolgt. Auch hier kann kein Abbau festgestellt werden, jedoch entsteht ein drittes Signal bei 20 ppm. Dieses resultiert vermutlich aus einem metathetischen Austausch der Seitengruppen zwischen dem Polymer und der Methylphosphonsäure.

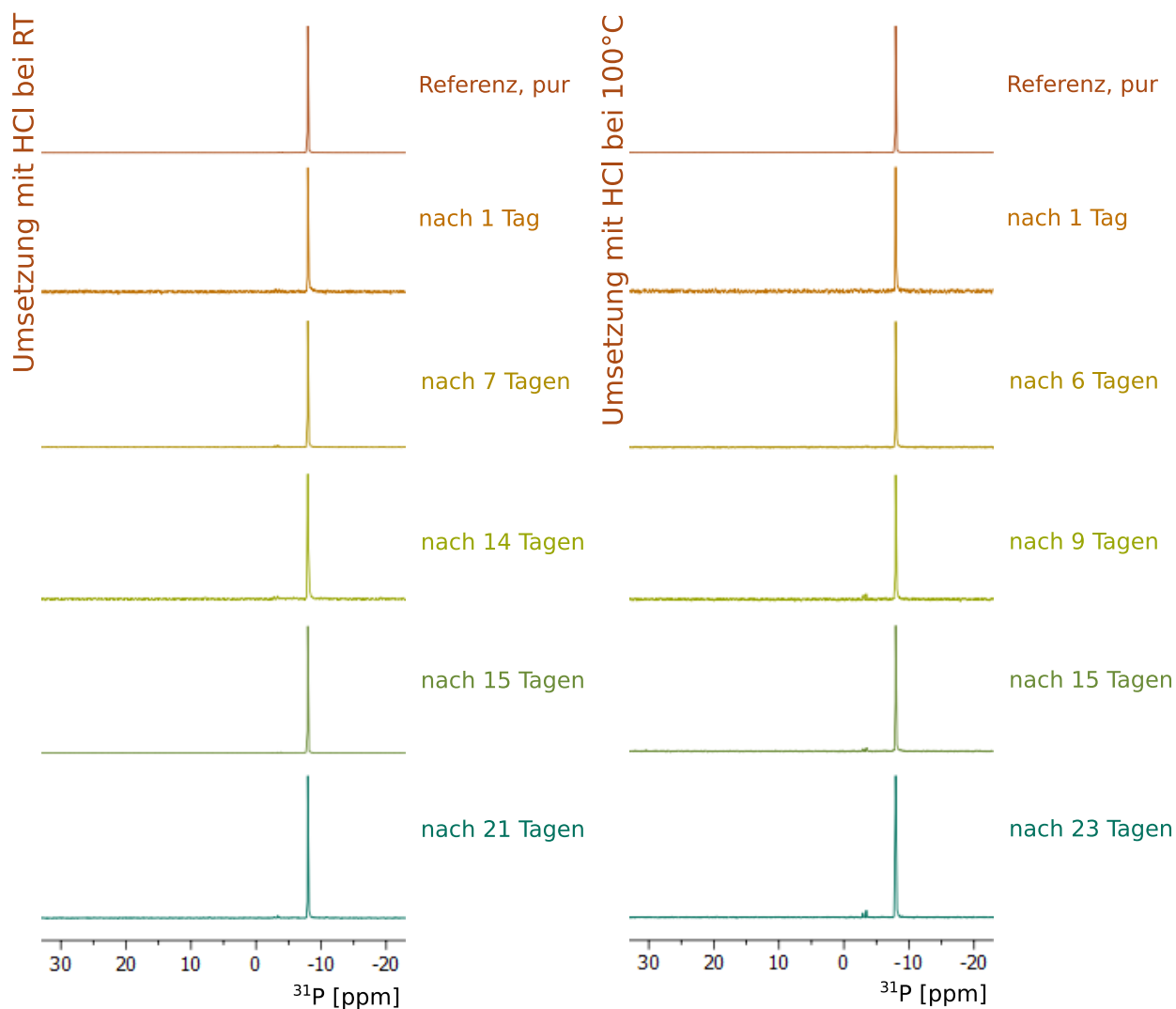


Abbildung 7.16.: Langzeituntersuchungen von TFEP 48 mit HCl bei RT (links) und bei 100 °C (rechts). Im Gegensatz zu den gleichen Umsetzungen mit den wasserlöslichen Oligoether-substituierten Polyphosphazenen MEP49 und MEP50 kann für TFEP kein Abbau festgestellt werden, auch unter Rückfluss zeigt dieses Polyphosphazenen über mehr als drei Wochen eine ausgezeichnete Hydrolysestabilität.

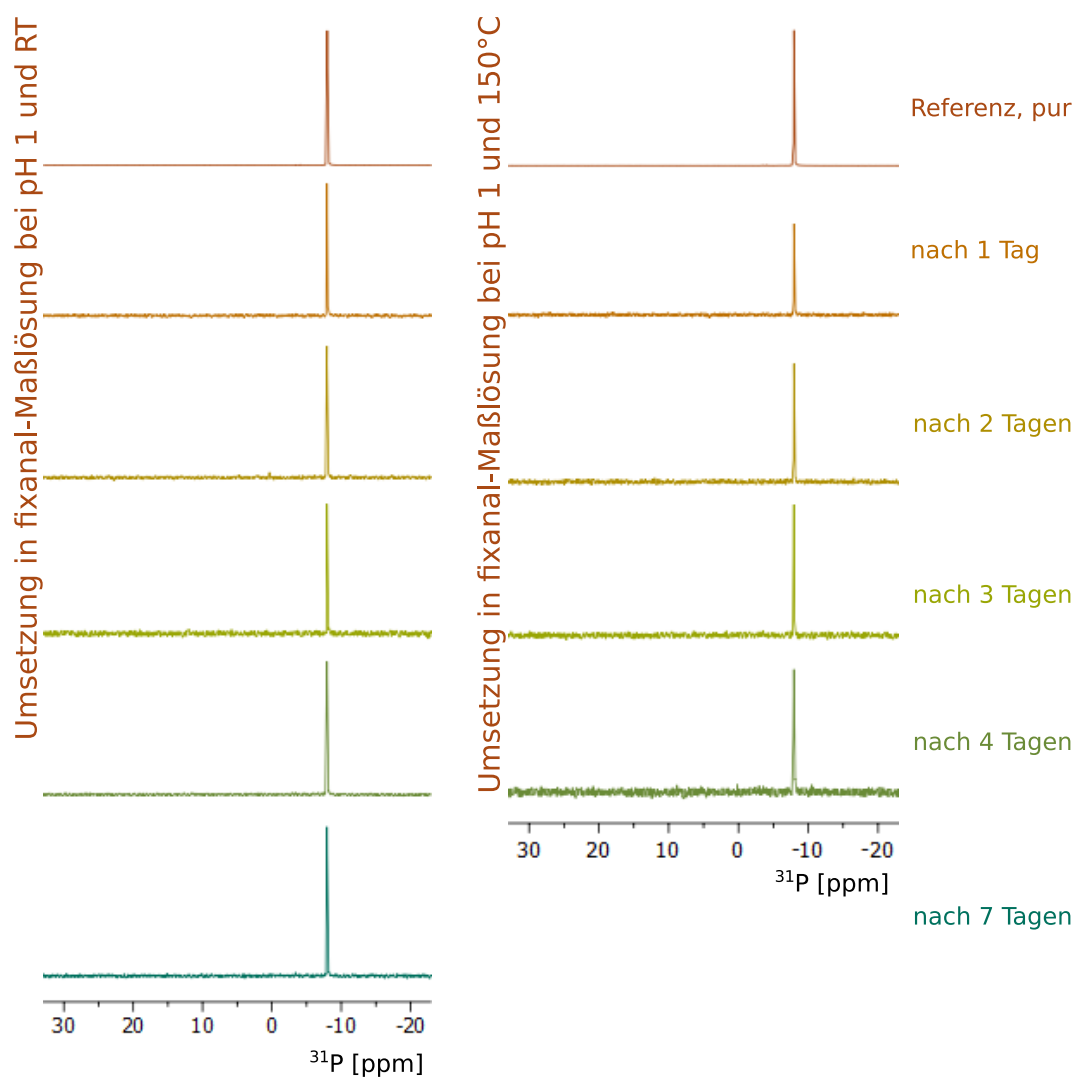
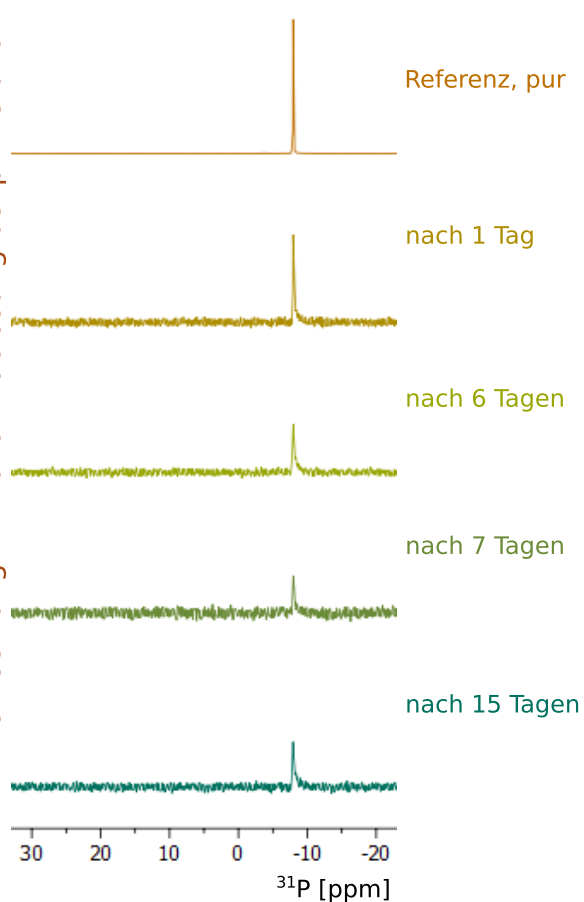


Abbildung 7.17.: Langzeit-Stabilitätsuntersuchungen von TFEP 48 in einer fixanal-Maßlösung bei pH 1 und RT (links) sowie bei 150 °C (rechts). Hier zeigt sich auch bei noch höheren Reaktionstemperaturen von 150 °C eine uneingeschränkte Stabilität.

Umsetzung in fixanal-Maßlösung bei pH 13 und RT



Umsetzung in fixanal-Maßlösung bei pH 13 und 150°C

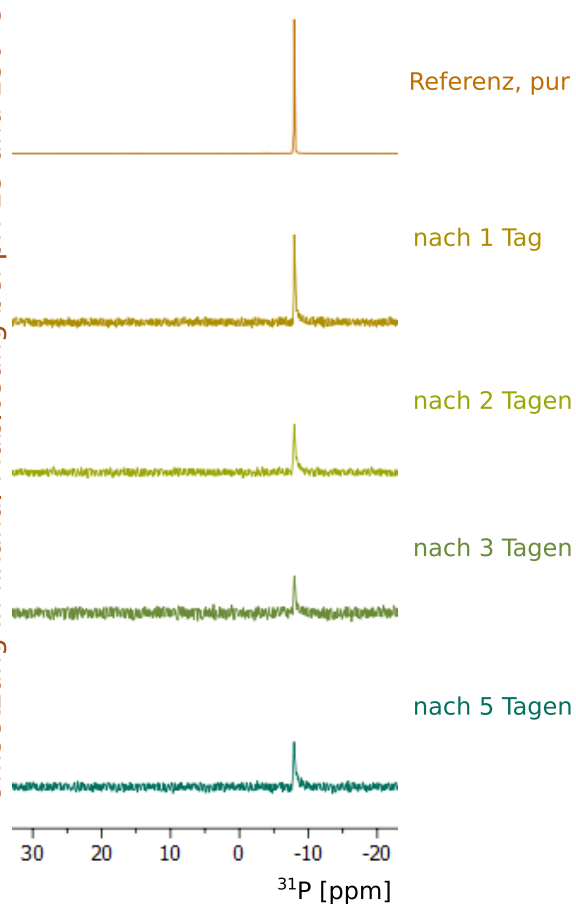


Abbildung 7.18.: Langzeituntersuchungen von TFEP48 in einer fixanal-Maßlösung bei pH 13 und RT (links) sowie bei 150°C (rechts). Auch hier kann kein Abbau beobachtet werden, jedoch nimmt auch für TFEP48 mit zunehmender Dauer der Umsetzung die Intensität des ^{31}P -NMR-Signals ab.

7.2.4 Stabilität von Poly-(bis(phenethoxy)phosphazenen)

Zur Untersuchung der Stabilität der Phenethoxy-substituierten Polyphosphazene kann nur das endgeschützte Polymer PhEOP 52 herangezogen werden. Die Umsetzung des einfachen PDCPs 3 mit PhEtOLi 51b führt zu einer Depolymerisation, aus der ausschließlich vollständig substituiertes cyclisches Trimer erhalten werden kann (siehe Abschnitt 6.2.4 auf Seite 77).

Auch PhEOP 52 ist wie TFEP 48 ein weißer Feststoff, der sich nicht in Wasser löst. Jedoch zeigte sich für das nicht endgeschützte PhEOP 52 bereits eine intramolekulare Instabilität, die sich auch für das stabilere endgeschützte Polymer in einer ausgeprägten Instabilität gegenüber wässriger Salzsäure äußert. PhEOP 52 baut darin unter Rückfluss bei 100 °C innerhalb weniger Stunden vollständig ab.

7.2.5 Stabilität von Poly(bis-(ⁿpropylamino)phosphazenen)

Auch die Amin-substituierten Polyphosphazene werden hinsichtlich ihrer Stabilität gegen wässrige Salzsäure untersucht. Dabei zeigt sich für Poly(bis-(ⁿpropylamino)phosphazenen) 55 eine ähnliche Hydrolyseanfälligkeit wie für MEP 49 und MEEP 50: innerhalb weniger Stunden baut das Amin-substituierte Polyphosphazenen 55 gänzlich ab.

7.2.6 Stabilität von Poly(bis-(di-ⁿpropylamino)phosphazenen)

Poly(bis-(di-ⁿpropylamino)phosphazenen) 57 wird ebenfalls einer wässrig-sauren Hydrolyse unterzogen. Die Umsetzung des in THF gelösten Polymers mit konzentrierter Salzsäure führt zu einer starken Hitzeentwicklung und der Bildung eines weißen flockigen Niederschlags, der nach der Zugabe von weiterem THF und Erwärmen bis zum Rückfluss wieder verschwindet. Die Untersuchung mittels ³¹P-NMR bestätigt auch hier den vollständigen Abbau.

Ein weiteres Hydrolyseexperiment mit konzentrierter – also nahezu wasserfreier – Schwefelsäure bei Raumtemperatur über 24 h zeigt *keinen* nennenswerten Abbau. Von großer Bedeutung für die Hydrolyseanfälligkeit scheint also die Anwesenheit von Wasser zu sein. Dies passt zu den Ergebnissen von ANDRIANOV und ALLCOCK, die zur Sulfonierung der Seitengruppen entsprechende Polyphosphazene mit konzentrierter Schwefelsäure versetzten und keinen hierdurch induzierten Abbau beobachten konnten.⁶³

7.2.7 Stabilität von Poly(bis-(ethylhexyl)phosphazenen)

Die Untersuchung der Hydrolysestabilität von Poly(bis-(ethylhexyl)phosphazenen) 58 über mehrere Tage in THF|Salzsäure unter Rückfluss zeigt, dass das Polymer unter dieser sehr hohen Säurekonzentration gut eine Woche stabil ist, bis ein nennenswerter Abbau eintritt. Dies ist deutlich länger, als die für MEP 49, MEEP 50, die beiden Amin-substituierten Polymere 55 und 57 sowie Poly-(bis(phenethoxy)phosphazenen) 52 gefundenen Beständigkeiten. Die direkte P-C-Bindung zusammen mit der hydrophoben und verzweigten Alkylseitengruppe bringt damit trotz der unvollständigen Substitution einen deutlichen Stabilitätsgewinn, beide werden nur durch die fluorierten und damit äußerst hydrophoben Trifluorethoxygruppen in ihrer Schutzwirkung übertroffen. In den Abbauprodukten finden sich zudem keine Phosphate, sondern Phosphonate: die einmal geknüpften P-C-Bindungen bleiben auch über die Hydrolyse hinaus stabil. Diese Beobachtung beschrieb auch Shaw 1970.¹⁶⁵ Er unterzog phenylierte Tetramere und verschiedene andere Derivate einer gezielten Säurebehandlung. Die Analyse der Abbauprodukte zeigte auch hier, dass die P-C-Bindungen stabil blieben, während sämtliche P-N-Bindungen gebrochen wurden.

7.3 Stabilität der substituierten Polyphosphazene, Zusammenfassung

Im Vergleich der durch die Seitengruppen induzierten Stabilitäten der Polymere resultiert die höchste Hydrolysestabilität – sowohl im neutralen, im basischen sowie im sauren Bereich – durch die polymeranaloge Anbindung der Trifluorethoxygruppe. Einzig der im Fall der Umsetzung mit der Methylphosphonsäure MPS beobachtete metathetische Austausch der Seitengruppen scheint einen Schwachpunkt dieser Polymere darzustellen. In der Stabilität des Polymeren schon deutlich schwächer zeigen sich die direkt P-C-angebundenen Seitengruppen, die trotzdem noch immer eine Woche unter Rückfluss gegenüber THF|konzentrierte Salzsäure bestehen. Eines jedoch kann für diese Gruppen ausgeschlossen werden: ein metathetischer Austausch findet nicht statt, in der polymeranalogen Umsetzung geknüpfte P-C-Bindungen können auch in den Abbauprodukten nachgewiesen werden. Alle anderen Oligoether-, Alkylamin- und Aryloxy-Seitengruppen führen zu Polymeren, die den Hydrolysebedingungen nicht standhalten. Eine Ausnahme an dieser Stelle bildet die Stabilität gegen *wasserfreie* Säuren. Poly(bis-(ⁿpropylamino)phosphazenen) zeigte bei der Umsetzung mit konzentrierter Schwefelsäure bei RT keinen nennenswerten Abbau, mit wässriger Salzsäure erfolgte der Abbau unmittelbar. Wesentlich für die Stabilität

scheint hier also die Kombination aus Wasser und Säure zu sein. Für die Anwendung als Brennstoffzellmembran-Material muss allerdings eine Stabilität gegen wässrige Säuren gegeben sein, da Wasser das Reaktionsprodukt darstellt und sich so wässrig-saure Bedingungen auch bei hohen Temperaturen einstellen.

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass nur eine fluorierte und damit äußerst hydrophobe Schutzhülle um das Polyphosphazen-Rückgrat in der Lage wäre, dieses gegen die Einwirkung der sauren Esterspaltung, den Einfluss der freien Phosphonsäuren sowie letztendlich auch den Betriebsbedingungen zu schützen. Die Verhinderung des metathetischen Austausches ließe sich gegebenenfalls durch eine direkte P-C-Anbindung der fluorierten Seitengruppe erzielen.

8 Phosphonsäuren: zweistufige Anbindung

In Kapitel 5 (siehe Seite 59) wurden die – nicht erfolgreichen – Synthesen Phosphonsäure-derivatisierter Polyphosphazene beschrieben. PDCP 3 wurde zwar mit 2-Hydroxyethyl-dimethyl-phosphonsäureester sowie 2-Aminoethyl-diethyl-phosphonsäureester zu den Phosphonsäureester-substituierten Polymeren umgesetzt, die in guten Ausbeuten erhalten werden konnten, jedoch stellte sich die Freisetzung der Säure unter Erhalt der Polymerstruktur als nicht möglich dar. Beide Ester-substituierten Polyphosphazene, das ether- sowie das aminverbrückte, unterlagen bei der sauren Esterspaltung innerhalb kurzer Zeit einer vollständigen Hydrolyse.

In darauf folgenden Studien (siehe Kapitel 7 auf Seite 89) wurden unterschiedlich substituiertere Polyphosphazene als Modellpolymere dargestellt, deren Eigenschaften je nach verwendeter Seitengruppe stark variierten, und einer gezielten Hydrolyse unterzogen. Die wasserlöslichen Oligoether-substituierten Polymere MEP 49 und MEEP 50 zeigten zwar in verdünnter wässrig saurer Lösung bei Raumtemperatur eine recht gute Stabilität, unter Rückfluss bauten die Polymere jedoch um so schneller ab, je höher die Säurekonzentration war. Bereits bei einem Äquivalent Salzsäure pro Monomereinheit in wässriger Lösung war nach 24 h der größte Teil an MEEP abgebaut (siehe Abb. 7.9 auf Seite 108). Phenethoxy-substituiertes Polymer 52 konnte ausschließlich aus endgeschütztem PDCP 3 gewonnen werden, nicht endgeschütztes Polyphosphazene depolymerisierte während der Umsetzung vollständig zum Phenethoxy-substituierten Trimer 53. Auch endgeschütztes PhEOP 52 ist in wässriger Säure unter Rückfluss nicht stabil, es baut innerhalb weniger Stunden ab, ebenso das Propylamin- sowie das Dipropylamin-substituierte Polyphosphazene 55 und 57, beide unterliegen in wässriger Säure unter Rückfluss einer Hydrolyse.

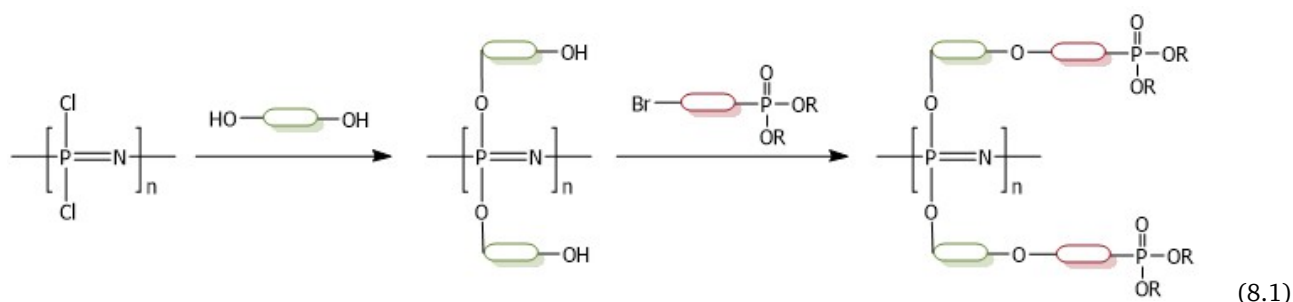
Lediglich zwei Polymere zeigten eine gesteigerte Stabilität. Ethyl-hexyl-substituiertes Polyphosphazene, dessen Seitengruppen direkt P-C-angebunden sind, ist in THF:HCl_{konz} 4:1 unter Rückfluss nahezu eine Woche stabil, ehe eine merkliche Hydrolyse einsetzt. Das schwache Glied dieses Polymers ist das Rückgrat, nicht die Seitengruppe: während die P-N-Bindungen während des Abbaus gespalten werden, bleiben die P-C-Bindungen erhalten, statt Phosphaten entstehen Phosphonate als Hydrolyseprodukte. Diese Stabilität ist umso erstaunlicher, als dass die Ethylhexyl-Substitution nicht vollständig ist, ein großer Teil an Chlorosubstituenten auch im fertigen Polymer noch vorhanden ist. Ein weiterer Austausch war allerdings auch mit kleinen sehr reaktiven Nucleophilen nicht möglich. Ausschlaggebend für diese Stabilität ist der sterische Anspruch der aliphatischen verzweigten Seitengruppe, der selbst bei unvollständiger Substitution eine abschirmende Hülle um das Polymerrückgrat erzeugt.

Eine sogar nahezu uneingeschränkte Stabilität zeigt Poly(bis(trifluorethoxy)phosphazene) 48. Dieses ist bei Raumtemperatur und unter Rückfluss in verdünnter und konzentrierter wässriger Salzsäure über Tage und Wochen ohne ein Anzeichen für einen Abbau stabil. Einzig bei der Umsetzung mit Methylphosphonsäure in einem großen Überschuss zeigte sich eine gewisse Anfälligkeit für einen metathetischen Austausch. Diese Stabilität ist vermutlich auf den Einfluss der fluorierten Seitengruppe zurückzuführen, die eine äußerst hydrophobe Hülle um des Polymerrückgrat herum erzeugt, Hydrophilie im Gegensatz führt in den untersuchten Polymerstrukturen stets zu einer zügigen Hydrolyse.

Dieser hydrophobierende Einfluss der fluorierten Seitengruppen soll nun für die polymeranaloge Anbindung der Phosphonsäuren genutzt werden. Zwischen das Polymerrückgrat und die Phosphonsäuregruppe soll ein fluorierter und damit stark hydrophober Spacer eingeführt werden, der das Rückgrat vor Säureangriffen schützt. Synthetisch bieten sich hierzu zwei Möglichkeiten an:

- a) die Umsetzung von PDCP 3 mit einem ω -HO-fluoroalkyl-Phosphonat. Der perfluorierte Alkylspacer müsste eine ausreichende Länge aufweisen, um eine möglichst vollständige Substitution zu ermöglichen.
- b) eine zweistufige Anbindung, bei der zunächst ein hydrophobierter und an beiden Enden mit einer Kopplungsgruppe funktionalisierter Spacer angebunden wird. Erst in einem nachfolgenden Schritt würde dann das Phosphonat in das Polymer in einer polymeranalogen Williamson-Ethersynthese eingeführt werden.

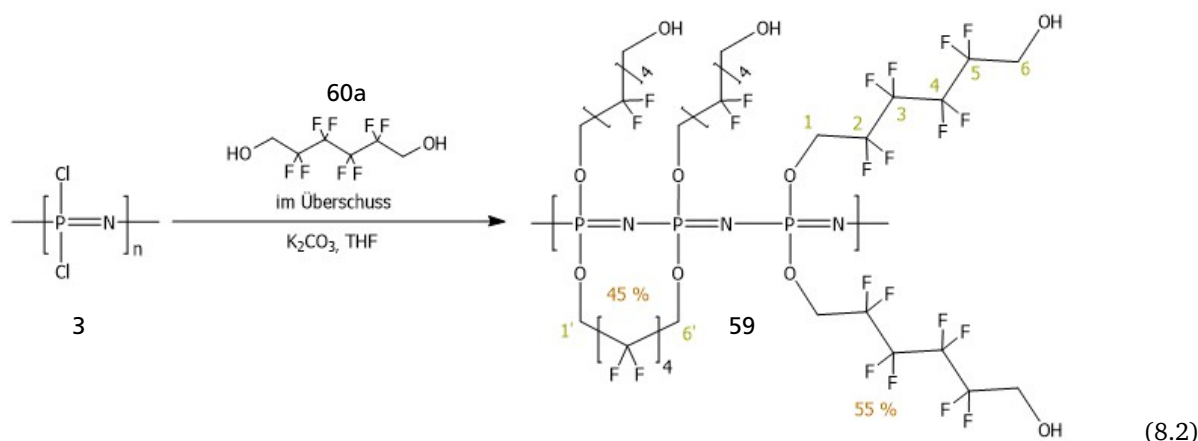
Die Synthese wird über die zweistufige Route angegangen. In einem ersten Schritt wird als perfluorierter Diol 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorohexan-1,6-diol 60a angebunden. Der zweite Schritt stellt dann die Funktionalisierung des Polymer mit Diethyl-2-bromopropylphosphonat 62 dar, dem die saure Esterspaltung folgt.



8.1 Erste Stufe: Anbindung von 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorohexan-1,6-diol

PDCP 3 wird in THF gelöst, mit einem zehnfachen Überschuss an 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorohexan-1,6-diol 60a und Cs_2CO_3 versetzt und bei 80–100 °C für 24–48 h gerührt. Der Überschuss soll verhindern, dass es intermolekular zu Vernetzungen kommt. Poly-(bis-(6-hydroxy-2,2,3,3,4,4,5,5-octafluorohexoxy)phosphazen) 59 kann nach einer Dialyse gegen Wasser, bei der das Polymer zum größten Teil, aber nicht quantitativ ausfällt, in guten Ausbeuten erhalten werden.

Trotz des hohen Überschusses bindet ein Teil der Dirole doppelt unter Schlaufenbildung an, wie es sich im ^1H -NMR-Spektrum eindeutig zeigt (siehe Abb. 8.1 auf Seite 123). Die Rückgrat-nahen Protonen H^1 ergeben ein nicht aufgelöstes Triplet bei 4.53 ppm, die H^6 ein sehr gut aufgelöstes Triplet bei 3.95 ppm. Grund für die Triplettaufspaltung der beiden Protonengruppen ist die ^{19}F - ^1H -Kopplung mit den benachbarten CF_2 -Gruppen. Das Signal der H^1 -Protonen liegt allerdings bedingt durch die Nähe zum Polymerrückgrat nur unaufgelöst vor. Die Intensitäten der H^1 - und H^6 -Protonen sollten für eine einfache Anbindung zueinander im Verhältnis 1:1 liegen, tatsächlich jedoch liegen sie bei 5.3:2. Es sind folglich deutlich mehr $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2$, als $\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ vorhanden, was zeigt, dass 45 % der Dirole doppelt und nur 55 % einfach angebunden haben.



Im ^{13}C -NMR liegt für alle vier CF_2 -Kohlenstoffatome ein mehrfach aufgespaltenes Multiplett zwischen 108 und 122 ppm vor. Die im Diol 60a identischen CH_2OH sind nach der Anbindung verschieden. Wie im ^1H -NMR- kann auch im ^{13}C -NMR-Spektrum für die rückgratnahe Gruppe nur ein unaufgelöstes Signal bei 64 ppm erhalten werden, während das endständige bei 61 ppm als Triplet vorliegt. Im ^{31}P -NMR liegt für das Rückgrat ein starkes, wenn auch mit 20 ppm sehr breites Signal vor.

Weitere Versuche, durch Wechsel des Lösungsmittels, der verwendeten Base oder der Äquivalente an eingesetztem Diol die Anbindung zu verbessern, führen nicht zur erwarteten weiteren Optimierung. Eine interessante Beobachtung ergibt sich jedoch aus dem Wechsel des Lösungsmittels hin zu einer Mischung aus THF:DMSO mit Cs_2CO_3 als Base: das erhaltene Polymer 59 zeigt veränderte makroskopischen Polymereigenschaften, es fällt während der Dialyse nicht aus, sondern bleibt in wässriger Lösung gelöst. Dieses Verhalten ist vollständig verschieden von jenem, das von Poly-(bis-(2,2,2-trifluorethoxy)phosphazen) 48 bekannt ist. Dieses sehr hydrophobe Polymer fällt während der Dialyse gegen Wasser nahezu sofort aus, die Niederschlagsbildung ist in weniger als einer Stunde quantitativ. Die hier eingesetzte Seitengruppe enthält einen großen Anteil an CF_2 -Gruppen, jedoch auch, sofern sie nur einfach anbindet, eine endständige Hydroxyfunktion. Diese bewirkt sicherlich eine bessere Wasserlöslichkeit. Jedoch ist es so, dass sich DMSO nur schwer wieder abtrennen lässt und so auf die Löslichkeit einwirkt, auch die verwendete Base – Cs_2CO_3 – könnte hier einen Anteil haben. Wie es sich an anderer Stelle noch zeigen wird, ist dies der Fall.

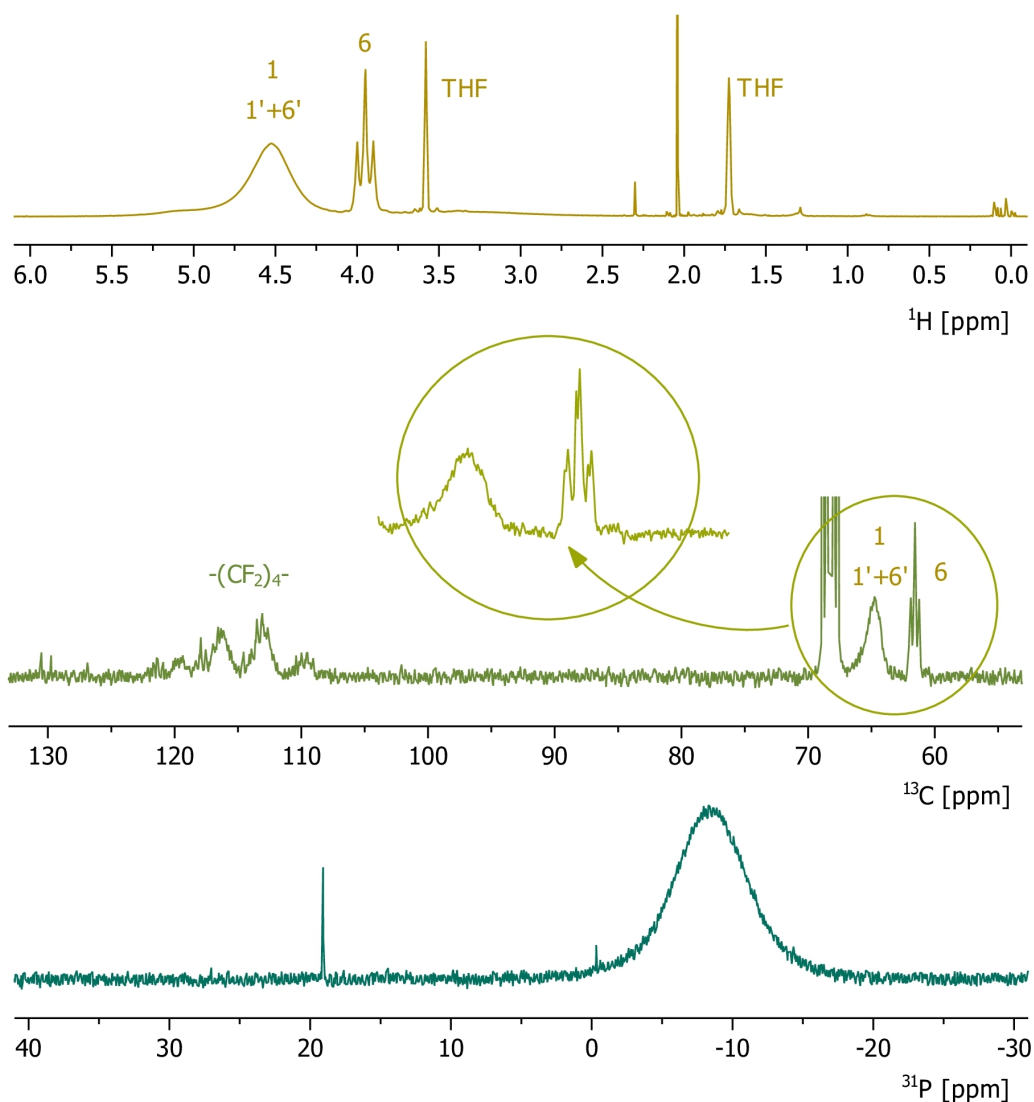


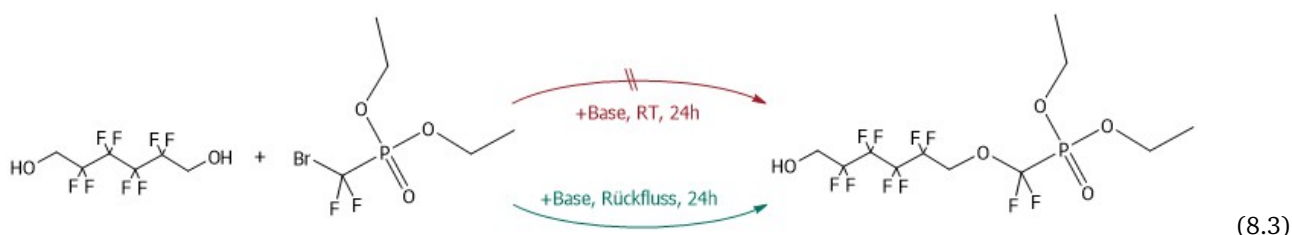
Abbildung 8.1.: Anbindung von $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ 60a . oben: ^1H -NMR-Spektrum, die beiden CH_2 -Gruppen sind nach der Anbindung an das Polymer unterschiedlich, das Rückgrat-nahe erscheint als breites Signal bei 4.53 ppm, das endständige als sehr gut aufgelöstes Triplett bei 3.95 ppm. Im ^{13}C -NMR ergibt sich für die beiden CH_2 -Gruppen ein vergleichbares Bild mit einem breiten Signal bei 64 ppm, sowie einem Triplett bei 61 ppm, die fluorierten CF_2 -Gruppen erscheinen als mehrfach aufgespaltenes Multiplett zwischen 108 und 122 ppm. Im ^{31}P -NMR ergibt sich für die P-Atome in der $\text{P}=\text{N}$ -Kette ein 20 ppm breites Signal.

8.2 Zweite Stufe: Einführung des Phosphonates

In der nachfolgenden Synthesestufe wird das Diol-substituierte Polymer **59** mit Diethyl-2-bromo-propylphosphonat **62** umgesetzt, um die Phosphonsäureestergruppen einzuführen. Vor der eigentlichen Umsetzung am Polymer wird sie zunächst als niedermolekulare Modellreaktion durchgeführt, um die notwendigen Bedingungen zu ermitteln.

8.2.1 Modellstudie

Als Modellschubstanzen werden 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorhexan-1,6-diol $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ **60a** und Diethyl-1,1-difluor-1-bromomethyl-phosphonat $\text{BrCF}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$ **67** in THF mit Di- n -butylamin als Base umgesetzt. Bei Raumtemperatur zeigt sich keine Reaktion, unter Rückfluss allerdings verläuft die Umsetzung quantitativ.

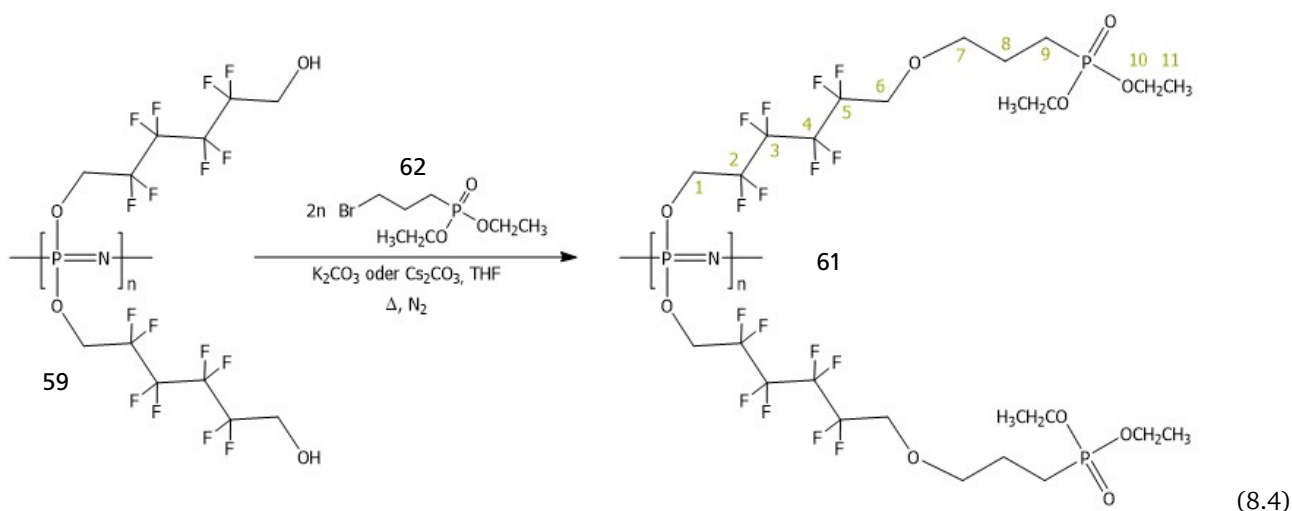


Diese Studie bildet die Basis für die polymeranaloge Anbindung der Phosphonsäureester, die im Folgenden beschrieben wird.

8.2.2 Polymeranaloge Anbindung von Diethyl-3-bromo-phosphonat

Ausgehend von den Ergebnissen der Modellreaktion wird die Anbindung des Phosphonates in THF unter Rückfluss durchgeführt. Für die polymeranaloge Ethersynthese wird allerdings ein Phosphonat mit einem längeren Alkylspacer verwendet, der nicht fluoriert ist. Die Stabilität des resultierenden Polymers ist bereits durch die Hydrophobierung der Polymerkette über die angefügten fluorierten Seitengruppen gewährleistet, eine Fluorierung am Phosphonat-Alkylrest trägt darüber hinaus nicht mehr wesentlich zur Stabilität bei.

Poly(bis(6-hydroxy-2,2,3,3,4,4,5,5-octafluorohexoxy)phosphazenen) **59** wird in THF gelöst und mit Cs_2CO_3 und Diethyl-3-bromo-phosphonat **62** unter Rückfluss zum Phosphonat-substituierten Polyphosphazenen **61** umgesetzt. Das nicht wasserlösliche Polymer kann nach wässriger Dialyse und Gefriertrocknung als weißer Feststoff in guten Ausbeuten erhalten werden. Cs_2CO_3 hat sich in dieser Umsetzung als geeignete Base erwiesen, die gleiche Umsetzung mit K_2CO_3 war nicht erfolgreich. Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion (siehe Abb. 8.4) zeigt die erfolgreiche Anbindung sowohl des Diols, als auch des Phosphonates.



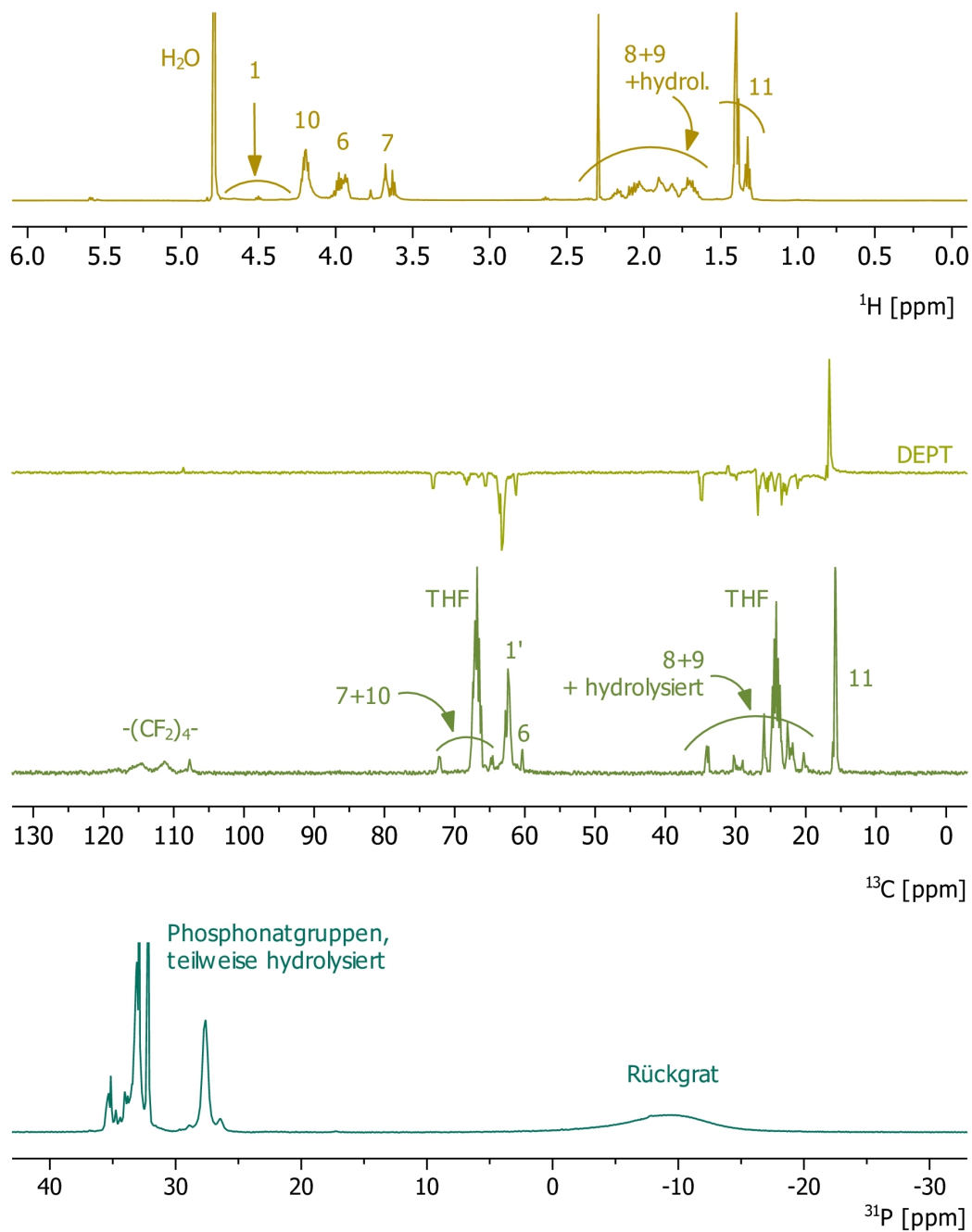
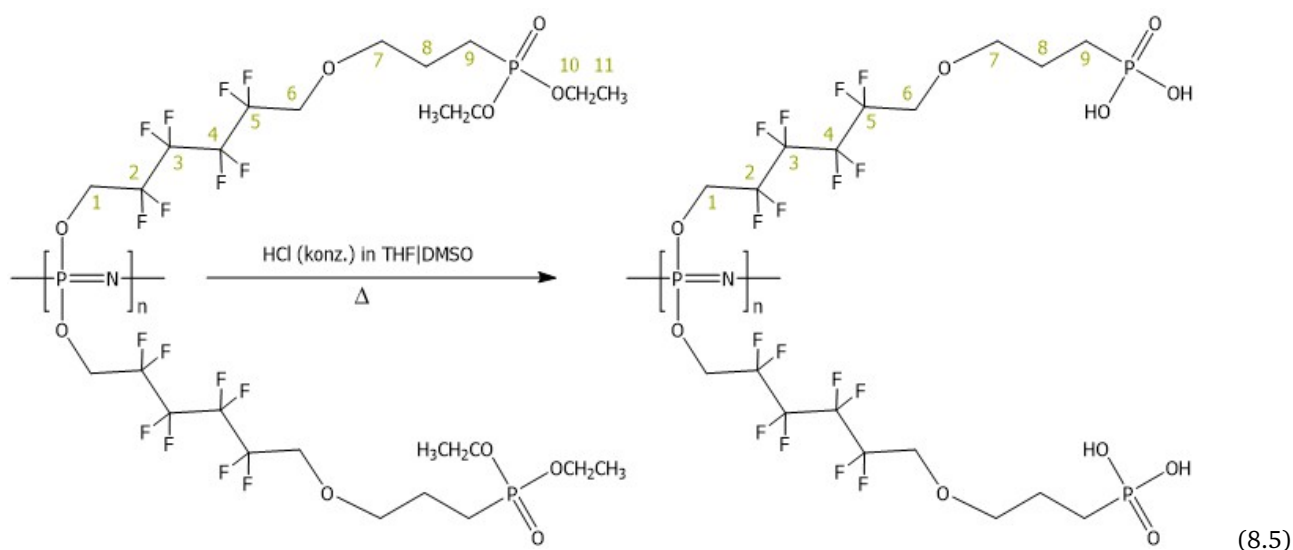


Abbildung 8.2.: ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der zweistufigen Polyphosphazen-Funktionalisierung mit Phosphonsäuren. In den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren können die Protonen und Kohlenstoffe zugeordnet werden, im ^{31}P -NMR-Spektrum finden sich sowohl für das Rückgrat, als auch für die (bereits teilweise hydrolysierte) Phosphonat-Seitengruppe die entsprechenden Signale.

8.3 Esterspaltung

Die Esterspaltung gelingt unter Bedingungen, unter denen in den Stabilitätsuntersuchungen nur Poly(bis-(ethylhexyl)-phosphazen) **58** und besonders Poly-(bis(2,2,2-trifluorethoxy)phosphazen) TFEP **48** stabil waren (siehe Kapitel 7 auf Seite 89). Auch Poly(bis(6-(3-diethylphosphonat-propoxy)2,2,3,3,4,4,5,5-hexoxy)phosphazen) **61** ist – abgesehen von den Ethylestergruppen – stabil. Die Umsetzung in einer 4:1-Mischung aus THF und konzentrierter Salzsäure bei 100 °C gelingt einigermaßen, verläuft in DMSO anstelle von THF noch besser. Jedoch ist die Verwendung von DMSO bei hohen Temperaturen unter Anwesenheit von Säure nicht zu empfehlen, da diese die thermische Zersetzung von DMSO unter heftiger Wärmeentwicklung katalysieren kann. Die Spaltung des Esters auf thermischem Weg durch Umsetzung in Dimethylacetamid und Wasser bei 200 °C unter Rückfluss innerhalb von 48 h ist nicht erfolgreich, das Polymer wird genauso zurückerhalten, wie es eingesetzt wurde. Diese Umsetzung zeigt jedoch, dass das Polymer eine ausgezeichnete Stabilität auch unter sehr hohen Temperaturen aufweist. In allen Umsetzungen zeigt das Polymer jedoch keine besonders gute Löslichkeit, erst nach der erfolgreichen Esterspaltung wird diese besser.



Aus der NMR-spektroskopischen Analyse des aus der Esterspaltung in DMSO/HCl erhaltenen wasserlöslichen Polymers mit freien Säuregruppen **63** kann der Schluss gezogen werden, dass ein Teil der Säuregruppen miteinander unter Ausbildung anhydridischer Strukturen kondensiert. Im ^{31}P -NMR-Spektrum etwa können sowohl für die freie Phosphonsäuregruppe (31 ppm), als auch für die anhydridischen Strukturen (25 ppm) Signale erhalten werden (S. Abb. 8.3).

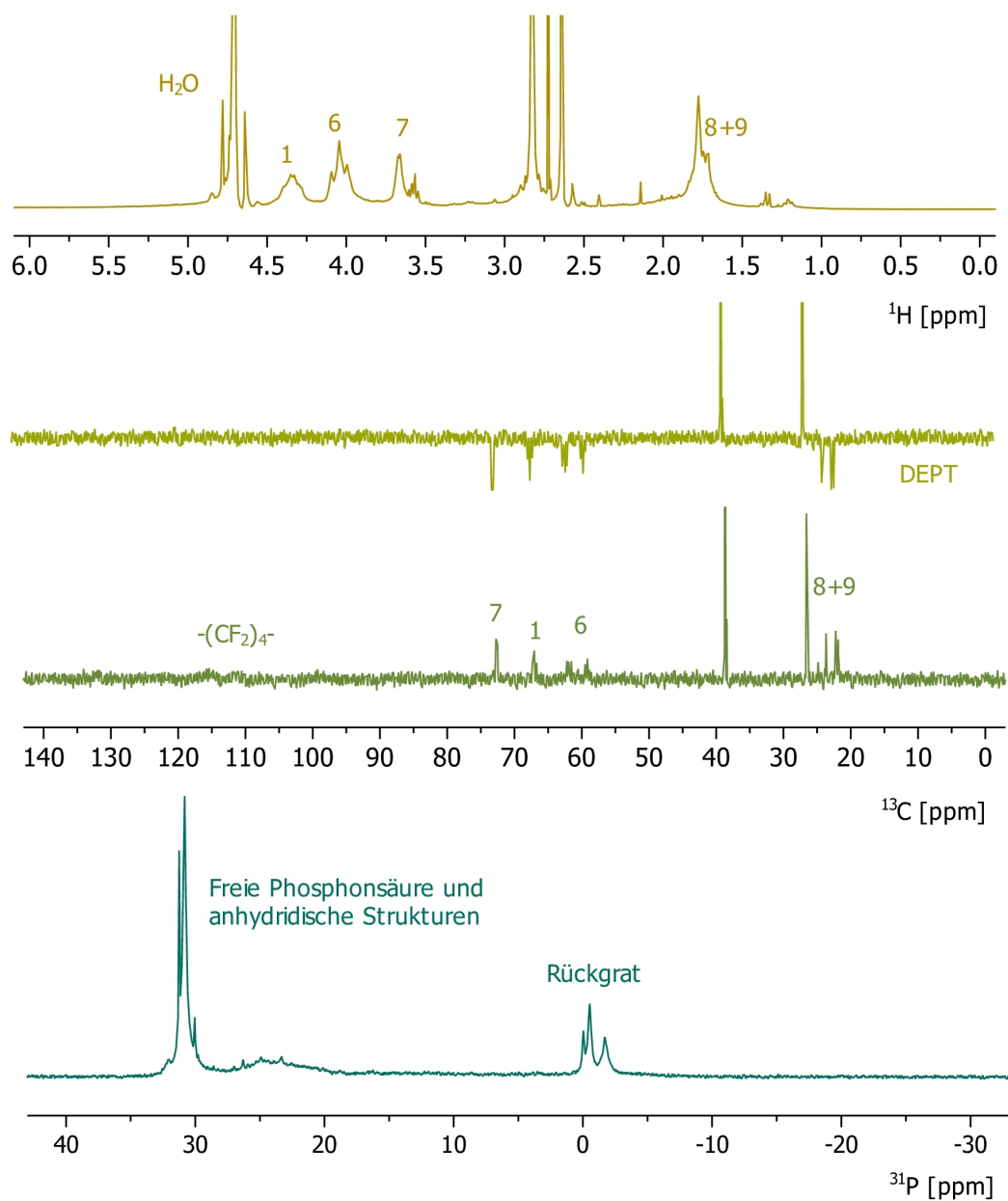
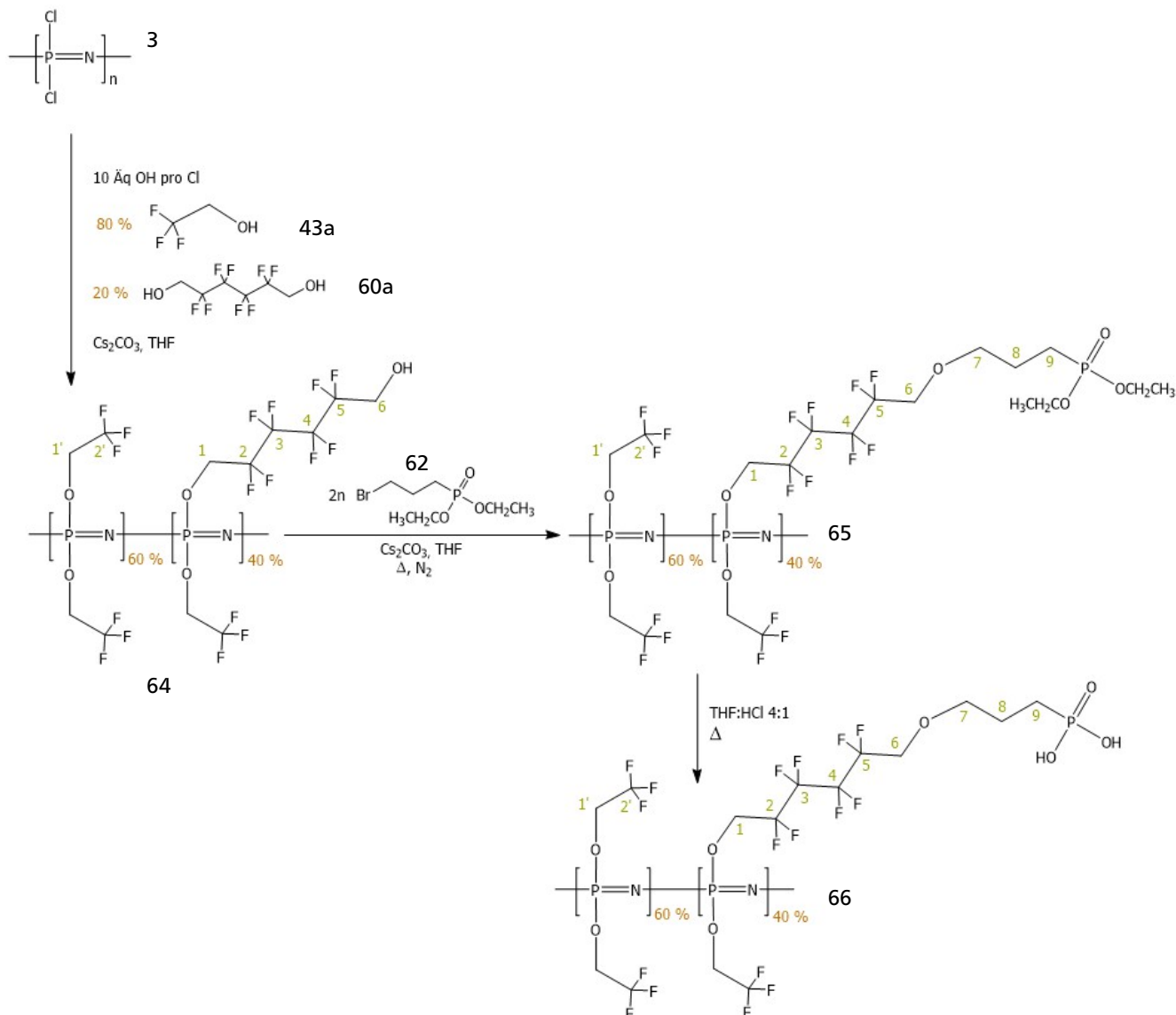


Abbildung 8.3.: ^{31}P -NMR-Spektrum der Esterspaltung in DMSO mit konzentrierter Salzsäure. Neben den Signalen der Phosphonsäuregruppen bei 31 ppm sowie des Rückgrates bei -2 ppm ist auch ein Signal für kondensierte Phosphonsäuregruppen bei 25 ppm zu finden.

8.4 Nochmalige Syntheseoptimierung: „Verdünnung“ der Diolsubstitution mit 2,2,2-Trifluorethanol

Die Anbindung der Phosphonsäuren in zwei Stufen gelingt, sie weist allerdings einige Schwachstellen auf. $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ **60a** bindet trotz eines 10fachen OH-Überschusses gegenüber Cl unter Schlaufenbildung zu einem erheblichen Teil doppelt an. Darüber hinaus zeigen die einzelnen Stufen, besonders das Phosphonsäureester-substituierte Polyphosphazenen, keine optimale Löslichkeit. Nach der Esterspaltung zeigt sich zudem, dass es durch die dichte Funktionalisierung des Polymers mit Phosphonsäuregruppen zu Kondensationsreaktionen und der Bildung von Anhydriden kommt.

In einer optimierten Syntheseführung soll nun der erste Schritt, die Anbindung des Diols, in einer modifizierten Weise als gemischte Substitution mit Trifluorethanol **43a** vorgenommen werden. Die Trifluorethoxygruppen „verdünnen“ zwar die Diol-Substitution, bilden aber gemeinsam mit dem perfluorierten Spacer des Diols eine stark hydrophobe Schutzhülle um das Polymerrückgrat.



(8.6)

PDCP **3** wird in THF mit einem 10fachen Überschuss an OH-Funktionen bezogen auf Cl aus 20 % $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ **60a** und 80 % $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ **43a** mit Cs_2CO_3 unter Rückfluss umgesetzt. Nach einer wässrigen Dialyse wird das gereinigte Polymer als weißer Feststoff erhalten.

Im ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abb. 8.4 auf Seite 129) liegen die Signale der POCH_2 -Gruppen nahe beieinander, bei 4.4 ppm das des Trifluorethoxysubstituenten, bei 4.2 ppm das des Diols. Die freie endständige CH_2OH -Gruppe erscheint analog zur alleinigen Anbindung des Diols etwas weiter hochfeldverschoben bei 3.9 ppm. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum liegen die Signale der CH_2 -Gruppen nahe beieinander, bei 63 ppm die POCH_2 -, bei 59 ppm die CH_2OH -Gruppen. Die Signale aller fluorierten CF_2 - und CF_3 -Gruppen erscheinen zwischen 110 und 130 ppm. Im ^{31}P -NMR liegt ein Doppelsignal vor, das mit 10 ppm eine für ein gemischt-substituiertes Polyphosphazenen normale Breite aufweist. Das Verhältnis

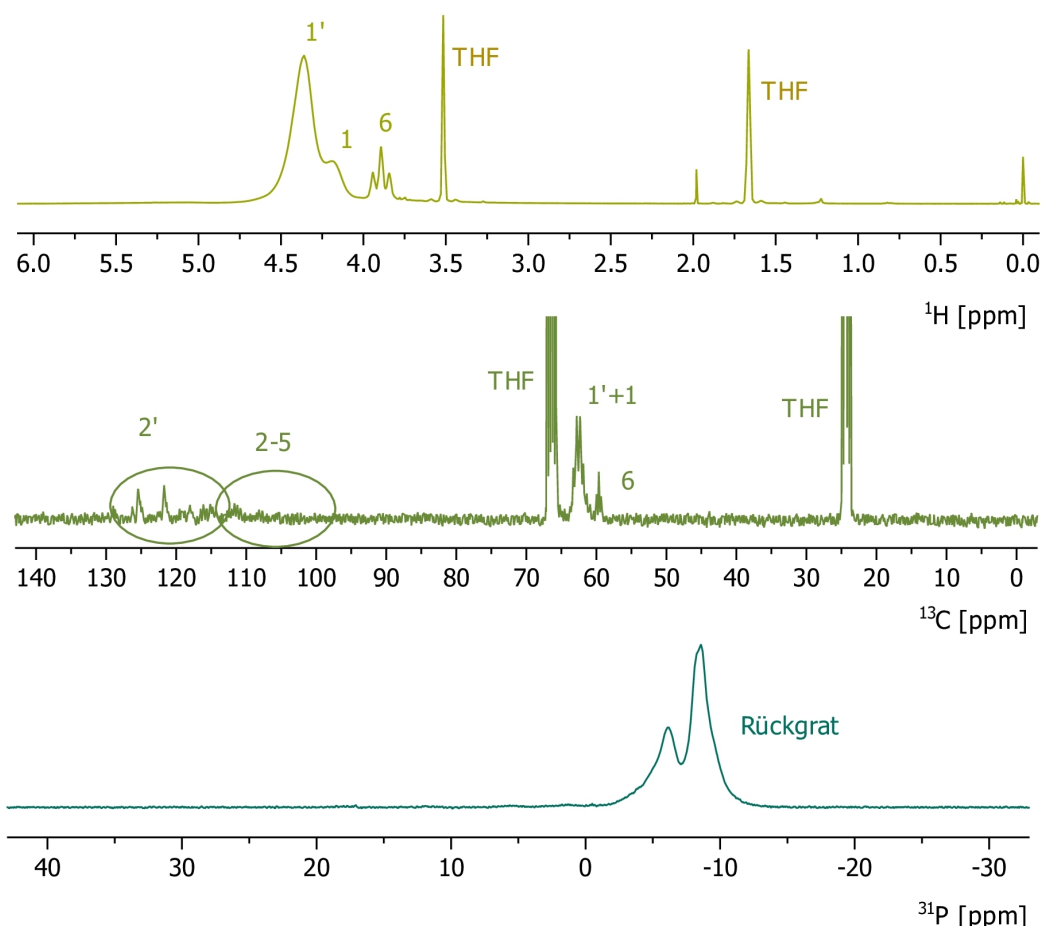


Abbildung 8.4.: NMR-Spektren von 64. In den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren liegen die Signale der $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2$ -Gruppen nahe beieinander, bei 4.4 ppm das des Trifluorethoxysubstituenten, bei 4.2 ppm das des Diols. Die freie endständige CH_2OH -Gruppe erscheint analog zur alleinigen Anbindung des Diols etwa weiter hochfeldverschoben bei 3.9 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen bei 63 ppm die $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2$ -, bei 59 ppm die CH_2OH -Gruppen. Alle fluorierten CF_2 - und CF_3 -Gruppen liegen zwischen 110 und 130 ppm. Im ^{31}P -NMR liegt ein Doppel-Signal vor, das mit 10 ppm eine für ein gemischt-substituiertes Polyphosphazen normale Breite aufweist.

der eingesetzten Substituenten von 80:20 TFEOH 43a :Diol 60a legt nahe, dass so gut wie keine Doppelsubstitution von $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ 60a vorliegt, sondern nur von einer Disubstitution mit Trifluorethoxygruppen sowie einer gemischten Substitution von beiden Seitengruppen ausgegangen werden kann (siehe Gleichung 8.6).

In der nächsten Stufe wird das Polymer 64 mit $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{PO}(\text{OEt})_2$ 62 in THF unter Zusatz von Cs_2CO_3 und unter Rückfluss zum Phosphonsäureester-funktionalisierten Polymer 65 umgesetzt, das nach wässriger Dialyse als weißer Feststoff erhalten wird. In den dazugehörigen Spektren sind alle notwendigen Signale vorhanden (siehe Abb. 8.5 auf Seite 130). Wie in der Vorstufe besteht auch hier das Rückgratsignal im ^{31}P -NMR-Spektrum aus zwei eng verbundenen Signalen, die vermutlich aus der gemischten Substitution resultieren. Die $\text{PO}(\text{OEt})_2$ -Gruppen liegen im Vergleich zum $\text{P}=\text{N}$ -Gerüst tieffeldverschoben. Darüber hinaus finden sich noch Rückstände an nicht-angebundenem Bromphosphonat, das sich den sehr scharfen Singulets im ^{31}P -NMR-Spektrum entspricht und sich auch an den entsprechenden Signalen im ^1H -NMR zeigt. Dieses Phosphonsäureester-substituierte Polymer zeigt im Vergleich zu jenem ohne Trifluorethoxygruppen eine wesentlich bessere Löslichkeit.

Nach der sauren Hydrolyse des Phosphonsäureesters in einer 4:1-Mischung aus THF und konz. HCl unter Rückfluss wird Polymer 66 als gut lösliches Öl erhalten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum (siehe Abb. 8.6 auf Seite 131) ist nach der Ester-spaltung nur noch ein einziges und polymertypisches Signal für die freie Phosphonsäure zu finden, das $\text{P}=\text{N}$ -Rückgrat ist zum Multiplett aufgespalten. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese weitere Aufspaltung nicht durch eine einsetzende Hydrolyse des Rückgrates entsteht, sondern durch eine bessere Löslichkeit dieses Polymers verbunden mit einer besseren Beweglichkeit der einzelnen Kettensegmente hervorgerufen wird.

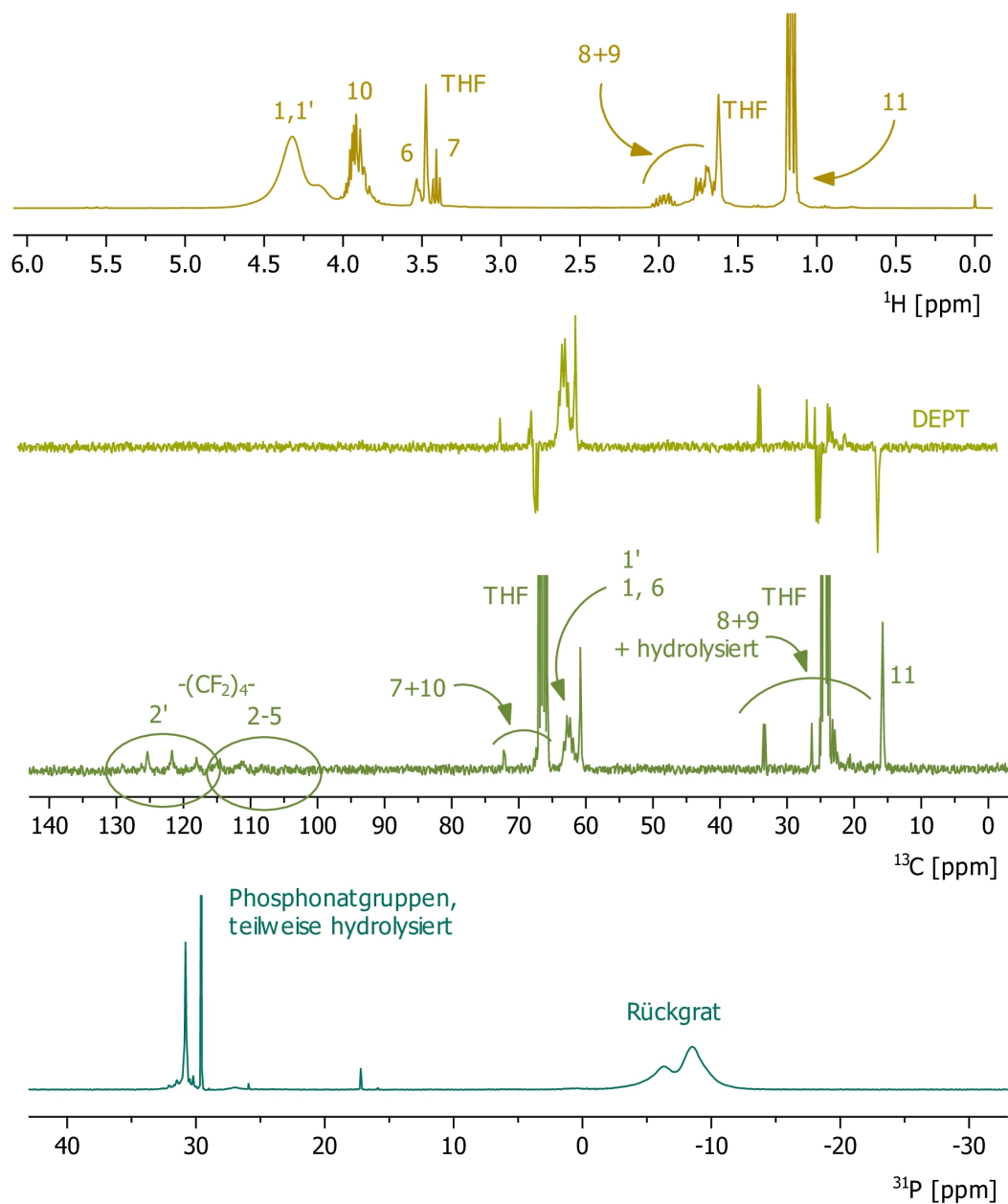


Abbildung 8.5.: NMR-Spektren von 65. Die Spektren bestätigen die erfolgreiche Synthese. Es sind Reste an $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{PO}(\text{OEt})_2$ 62 enthalten, die sich durch Dialyse nicht vollständige abtrennen ließen.

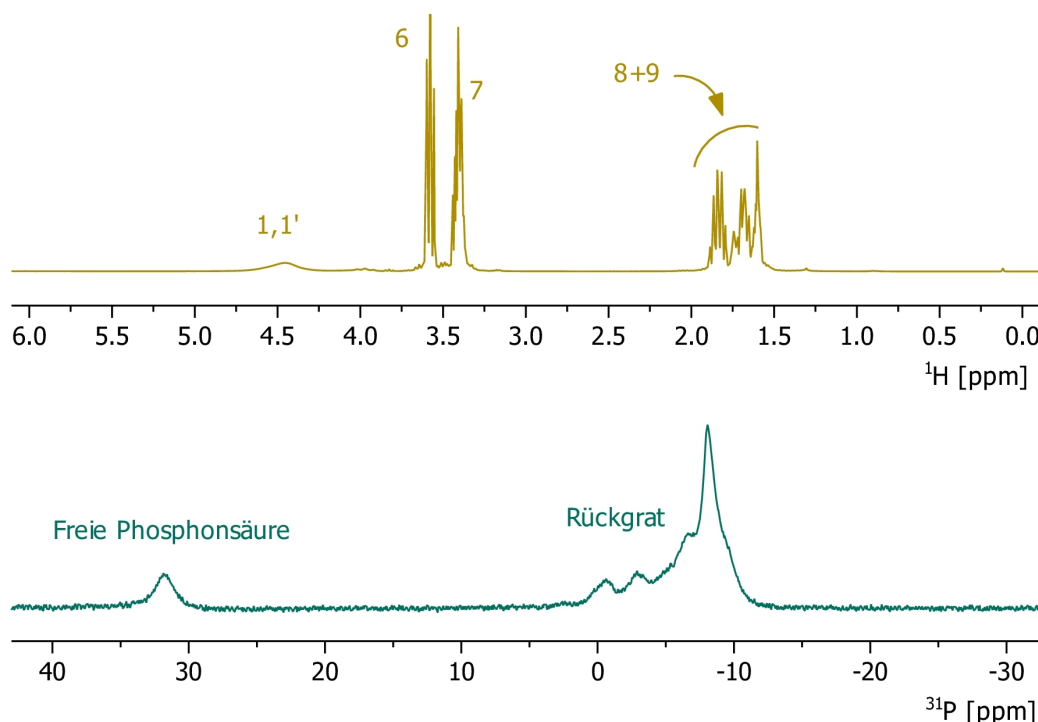


Abbildung 8.6.: NMR-Spektren der Esterspaltung. Das gut lösliche zähflüssige Polymer 66 zeigt wie erwartet im ^{31}P -NMR-Spektrum für das Rückgrat die uneinheitliche Substitution mit den zwei verschiedenen Seitengruppen.

8.4.1 Untersuchung des thermischen Verhaltens mittels DSC

Die einzelnen Stufen unterscheiden sich bereits makroskopisch voneinander, das Fluordiol|TFEO-substituierte Polymer **64** ist ein weißer Feststoff, auch das nach der Anbindung des Phosphonsäureesters erhaltene Polymer **65** liegt als Feststoff vor. Nach der sauren Freisetzung der Säure ändert sich der bei Raumtemperatur vorliegende Aggregatzustand, der Schmelzpunkt von Polymer **66** liegt deutlich unter jenem mit den Esterfunktionen, das Polymer ist ein viskoses Öl.

Eine genauere Analyse des thermischen Verhaltens zwischen -80 und 200 °C geschieht mittels DSC bei einer Temperaturänderungsgeschwindigkeit von 10 K min^{-1} . Im untersuchten Messbereich weist Polymer **64** weder einen Schmelzpeak, noch einen Kristallisationspeak, jedoch einen stärkeren sowie drei schwach ausgeprägte Glasübergänge bei 37.1 °C (onset: 20.3 °C), 136.6 °C (onset: 134.9 °C), 155.7 °C (onset: 153.5 °C) und 173.6 °C (onset: 172.44 °C) auf. Sofern dieses Polymer einen Schmelzpunkt besitzt und sich nicht vorher zersetzt, liegt dieser oberhalb von 200 °C . Keiner der Glasübergänge ist in der Kühlkurve zu finden, ebenso auch kein Kristallisationspeak, das Polymer scheint amorph zu erstarren.

Nach der Anbindung des Phosphonates zeigt das entsprechende Polymer **65** neben drei Glasübergängen bei 20.3 °C (onset: 14.3 °C), 150.4 °C (onset: 148.9 °C) und 174.2 °C (onset: 173.0 °C) auch einen Schmelzpeak bei 132.7 °C (untere Temperaturgrenze: 118.6 °C , obere Temperaturgrenze: 148.1 °C). Die zugehörige molare Schmelzenthalpie ist mit $\Delta H_k = 0,7\text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. die auf die Masse bezogene spezifische Schmelzwärme $h_f = 1,86\text{ J g}^{-1}$ eher gering. Bei diesem Polymer zeigt sich auch in der Kühlkurve ein thermischer Effekt, der Glasübergang bei 20.3 °C findet auch dort eine Entsprechung.

Ein gänzlich anderes Bild zeigt sich nach der Freisetzung der Phosphonsäure im Polymer **66**. Im Gegensatz zu den beiden ersten Polymeren **64** und **65** weist dieses im untersuchten Bereich keinen Glasübergang auf, dafür jedoch sowohl einen deutlich ausgeprägten Kaltkristallisationspeak bei -62.0 °C (untere Temperaturgrenze: -70.8 °C , obere Temperaturgrenze: -42.0 °C), als auch einen etwa ebenso starken Schmelzpeak -9.6 °C (untere Temperaturgrenze: -23.0 °C , obere Temperaturgrenze: 11.3 °C). Die spezifischen Wärmen liegen für die Kristallisation bei $h_k = 65,6\text{ J g}^{-1}$, für das Schmelzen bei $h_f = 70,8\text{ J g}^{-1}$, die molaren Enthalpien bei $\Delta H_k = 23,4\text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta H_f = 25,2\text{ kJ mol}^{-1}$. Wie in Polymer **64** zeigt die Kühlkurve keinen thermischen Effekt, auch dieses Polymer erstarrt glasartig amorph.

8.5 Zusammenfassung

Die Synthese eines phosphonsäuresubstituierten Polyphosphazens, das hohen Temperaturen unter wässrig-sauren Bedingungen standhält, ist gelungen. Die Stabilität gegen die wässrig-saure Umgebung ist aus mehreren Gründen relevant. Zum einen ist eine wässrig-saure Umsetzung bei der Spaltung des Esters hin zur freien Säure essentiell, zum anderen werden während des Betriebs der PEM-Brennstoffzellen auch in der Membran bei einem gewissen Wasserpartialdruck unter Protonenlast hohe Temperaturen erreicht.

Ausgehend von der einstufigen polymeranalogen Anbindung zweier Phosphonsäureester-substituierter Seitengruppen, die gegen eine saure und wässrige Behandlung in der Hitze nicht stabil waren, wurden verschiedenste Polyphosphazene synthetisiert, deren Seitengruppen N-, O- oder C-gebunden waren und Alkyle, Aryle, Oligoether und perfluorierte Alkyle darstellten. Alle diese Polymere wurden verschiedenen Stabilitätstests unterzogen. Wie es sich zeigte, waren alle gegenüber reinem Wasser und basischer Belastung stabil. Auch gegen verdünnte wässrige Säure bei Raumtemperatur zeigten sich in der Regel keine oder nur geringe Reaktionen. Unter Siedehitze jedoch bauen fast alle Polymere innerhalb weniger Stunden oder spätestens nach ein paar Tagen vollständig ab, lediglich ein einziges Polymer ist stabil: Poly(bis(2,2,2-trifluorethoxy)phosphazen) **48**. Dieses sehr hydrophobe Polymer zeigt selbst nach drei Wochen in wässriger Säure unter Siedehitze keinen Abbau, was auf einen schützenden Einfluss der Seitengruppe für das Polymerrückgrat zurückgeführt werden kann.

Mit dieser Erkenntnis wurde die Synthese des Phosphonsäure-substituierten Polymers modifiziert und ein hydrophober Spacer eingebaut. Dieser stellt den ersten Schritt in der nun zweistufigen Synthese dar und schützt das Rückgrat vor einer sauren Hydrolyse. Im zweiten Schritt wird der Phosphonsäureester ebenso polymeranalog eingeführt und schließlich mit wässriger Säure unter Rückfluss gespalten.

Leider ist in dieser Synthese besonders das Phosphonsäureester-substituierte Polymer **61** nur schlecht löslich und lässt sich daher nur schwer umsetzen und analysieren. Zudem konnte beim Phosphonsäure-substituierten Polymer eine Kondensation der freien Säuregruppen beobachtet werden. In einer nächsten Optimierung der Synthese wird bereits in der Anbindung des hydrophoben Spacers eine Verdünnung vorgenommen. Der fluorierte Diol wird auf einen Anteil von 20 % reduziert, zur Gewährleistung des hydrophoben Schutzes wird als zweiter Substituent 2,2,2-Trifluorethanol **43a** eingeführt. Dieser sorgt nicht nur für den verdünnenden Effekt bei gleichzeitiger Hydrophobierung, sondern auch für eine verbesserte Löslichkeit. Die Anbindung des Phosphonsäureesters gelingt sehr gut, das erhaltene Polymer **65** kann in guten Ausbeuten und mit einer deutlich verbesserten Löslichkeit erhalten werden. Im entscheidenden Schritt, der Freisetzung der Phosphonsäure, kann wie erwartet eine sehr gute Beständigkeit beobachtet werden, zudem zeigt sich hier keine Kondensation der Phosphonsäuregruppen.

Interessant ist auch die Beobachtung, dass das erhaltene Phosphonsäure-substituierte Polymer **66** nicht wie die anderen perfluorierten Polyphosphazene als Feststoff, sondern als Öl vorliegt. Für die Anwendung als Membranmaterial muss allerdings auch eine mechanische Stabilität gegeben sein. Vor diesem Hintergrund ist die Copolymerisation mit einem Hoch- T_g -Stützpolymer wie Polystyrol ein vielversprechender Ansatz. Erste Versuche werden im folgenden Kapitel beschrieben.

Teil VI.

Strukturelle Bedingungen für stabile und belastbare Membranen



9 Filmbildende Polymere

9.1 Grundlegendes, Voraussetzungen

9.1.1 Einfluss von Vernetzungen und Störstellen auf T_g und Kristallinität

Der Einsatz von Polyphosphazenen als protonenleitende Membranmaterialien für Brennstoffzellen ist nicht nur daran geknüpft, dass das verwendete Membranmaterial zur Protonenleitung fähig und gegenüber wässrigen Säuren bei hohen Temperaturen stabil ist (siehe Kapitel 7 auf Seite 89). Vielmehr muss das Polymer auch im Einsatz-Temperaturbereich formstabil, gleichzeitig aber auch beweglich genug sein, um eine Wechselwirkung der Phosphonsäuregruppen untereinander zu gewährleisten – nur so können sie die Protonen weitergeben.

Das erfolgreich synthetisierte Phosphonsäure-funktionalisierte Polyphosphazen **66** liegt bei Raumtemperatur als zähflüssiges Polymer vor, der Schmelzbereich des kristallisationsfähigen Polymers liegt zwischen -23 und 11°C . Poly(bis(2,2,2-trifluorethoxy)phosphazen) **48**, das auf thermischem Weg synthetisiert wurde und damit einen $DP > 10\,000$ aufweist, zeigt ein besonderes thermisches Verhalten.^{63,145,180} Neben einem Glasübergang bei -66°C und einem Schmelzpunkt bei 240°C weist es auch einen *endothermen* T_1 -Übergang zwischen 60 und 90°C auf. Dieser Übergang wird in der Literatur übereinstimmend als Übergang vom festen Zustand mit kristallinen Anteilen aus lamellaren 3D-Kristallen, die sich bereits in Lösung bildeten, zu einer thermotropen 2D-Mesophase diskutiert. Dieser Übergang wird beim Abkühlen nicht beobachtet. Während des eigentlichen Schmelzens bei 240°C wird aus der 2D-Mesophase eine isotrope Schmelze. Hochmolekulares TFEP **48** ist bei Raumtemperatur zudem in der Lage, belastbare Filme zu bilden.⁸⁶

Das in dieser Arbeit aus der PCl_5 -initiierten Polymerisation des Monomeren **2** gewonnene und damit deutlich kürzere TFEP **48** ist dazu nicht in der Lage, sondern liegt als weißes teilkristallines und nicht filmbildendes Polymer vor. Nach dem Aufziehen in Lösung und Trocknen ist es noch immer pulverförmig. Das Phosphonsäure-funktionalisierte Polymer **66** hingegen zerfließt unter diesen Bedingungen.

Vor diesem Hintergrund wird deutlich, weshalb besonders der Polymerisationsgrad einen erheblichen Einfluss auf das makroskopische Verhalten und die Einsetzbarkeit etwa in Brennstoffzellmembranen hat. Die Frage ist nun, welche Möglichkeiten es gibt, die Filmbildung zu verbessern, *ohne* die Vorteile der kationischen PCl_5 -initiierten Polymerisation durch Wechsel auf die thermische Polymerisation einzubüßen. Interessant ist dabei, sich die Nebenreaktionen der thermischen Polymerisation genauer zu betrachten: wird diese zu hohen Umsätzen geführt, sind Vernetzungen nahezu unvermeidbar.

Eine Möglichkeit besteht damit auch hier, durch geringe Anteile an Vernetzungen ein höheres Molekulargewicht zu simulieren. Nicht zuletzt sind Vernetzungen – ob physikalischer oder chemischer Natur – die Grundlage der Filmbildung bei Lacken. Die Anzahl an Vernetzungspunkten wirkt dabei direkt auf die Lage von T_g ein, je mehr Vernetzungspunkte es gibt, bei um so höherer Temperatur liegt der Glasübergang. Generell gilt für Polymerfilme, dass diese um so härter sind, je weiter die Gebrauchstemperatur des Polymers über T_g liegt, und sie um so weicher sind, je tiefer T_g unterhalb der Anwendungstemperatur liegt.¹⁸¹ Um nun den Einfluss von Vernetzungen zu prüfen, wird PDGP **3** mit verschiedenen Mengen an Diolen bzw. Wasser versetzt und die Auswirkungen auf das Molekulargewicht und das makroskopische Verhalten untersucht. Das Modellpolymer ist TFEP **48**.

In einem zweiten Ansatz soll die Kristallisationsfähigkeit dieses Polymers durch die Einführung von Störstellen beeinflusst und so ein amorpheres und filmbildenderes Polymer erhalten werden.

Zuletzt werden die so erhaltenen Polymere mit einem auf thermischem Weg gewonnenen TFEP **48** verglichen.

9.1.2 Piezoelektrische Polymerfilme aus Poly(bis(2,2,2-trifluorethoxy)phosphazen)

JENNINGER et al. fanden für Filme aus sehr hochmolekularem thermisch polymerisiertem TFEP **48** mit einem DP von $10\,000$ einen ausgeprägten Piezoeffekt,⁸⁶ der ein Charakteristikum für Wandler darstellt. Wandler werden etwa für Sensoren verwendet und sind in der Lage, mechanische und elektrische Energie ineinander umzuwandeln. Chemisch-vernetzte Polyphosphazen-Elastomere mit fluorierten Seitengruppen wurden bereits in einem US-Patent als Wandler beschrieben.¹⁸² Diese zeigten einen solchen Effekt jedoch erst nach einer speziellen Vorbehandlung der Probe, dem Polieren im elektrischen Feld.

JENNINGER fand nun für unvernetzte TFEP-Filme einen piezoelektrischen Effekt, nachdem er diese [ohne vorhergehende Polarisierung in einem elektrischen Feld verformte. Er führte dieses Verhalten auf den chemischen Aufbau sowie auf die Bildung einer Mesophasenstruktur mit säulenähnlichen Bereichen zurück.

Die Filmbildung geschah durch Lösen der Polymere in Aceton, Ausgießen und Trocknen über mehrere Tage bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Feuchtigkeit, schließlich i. Vak. Die $100\,\mu$ dicken flexiblen und trüben Filme wurden

vermessen, ebenso solche, die nach Zusatz verschiedener Anteile an Lithiumtriflat aus Ethylacetat gewonnen wurden. Die Zugabe des Lithiumsalzes verstärkte die gefundenen Effekte um mehrere Größeneinheiten. Die Trübung führten JENNINGER et al. auf die Bildung der Mesophasenstruktur zurück. Darüber hinaus untersuchten sie auch Polyphosphazene mit niedrigeren Molekulargewichten, die jedoch keinen piezoelektrischen Effekt zeigten. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass das Molekulargewicht (genauer der Polymerisationsgrad) einen entscheidenden Einfluss besitzt.

Die Generierung stabiler Filme auf der Basis von Polyphosphazenen in einem mittleren Molekulargewichtsbereich, die durch Vernetzung der Makromoleküle und/oder Störung des Kristallisationsverhaltens erhalten werden können, ist Thema dieses Abschnittes. Erhaltene belastbare Filme sollen nach den Untersuchungen von JENNINGER et al. auch auf einen möglichen piezoelektrischen Effekt hin untersucht werden.

9.2 Vernetzte Polyphosphazene

Vernetzungen bis hin zu unlöslichen und nur noch quellbaren Polymeren stellen eine bekannte Nebenreaktion der thermischen Trimerpolymerisation dar (siehe Abb. 4.2 auf Seite 43). An dieser Stelle sollen absichtliche Vernetzungen eingesetzt werden, um das makroskopische Verhalten von TFEP 48 zu verändern.

In der Literatur sind einige Ansätze hierfür zu finden. MARIKA BURJANADZE¹⁸³ beschrieb 2006 die Synthese einer protonenleitenden Membran aus einem sulfonierten Poly(bis(phenoxy)phosphazen), das in einem interpenetrierenden Netzwerk aus vernetztem Hexa(vinylxyethoxyethoxy)cyclotriphosphazene (CVEEP). Diese homogene Polymerlegierung mit einer guten mechanischen und thermischen Beständigkeit zeigt im Wasser-geschwollenen Zustand eine gute Protonenleitfähigkeit. Das Netzwerk-bildende CVEEP weist in den DSC-Untersuchungen einen Glasübergang bei -65°C auf, bis 200°C ist kein weiterer thermischer Effekt vorhanden.

ALLCOCK et al. beschrieben 1991 die strahlungsinduzierte Vernetzung von MEEP 50 mit und in Abwesenheit von BPO als Photoinitiator.¹⁸⁴ 1990 untersuchte MAGILL die thermische Polymerisation des Trimeren mit einem besonderen Augenmerk auf die Wirkung von Wasser.¹²² Er stellte fest, dass kleine Mengen an Wasser nicht schaden, sondern nützen und katalytisch auf die Polymerisation einwirken. Wasser ist dabei nicht der eigentliche Katalysator, sondern die durch Reaktion von H_2O mit P–Cl erhaltene HCl. Ein „Zuviel“ an Wasser indes fördert die Hydrolyse am Polymerrückgrat und führt zu Vernetzungen zwischen den Ketten.

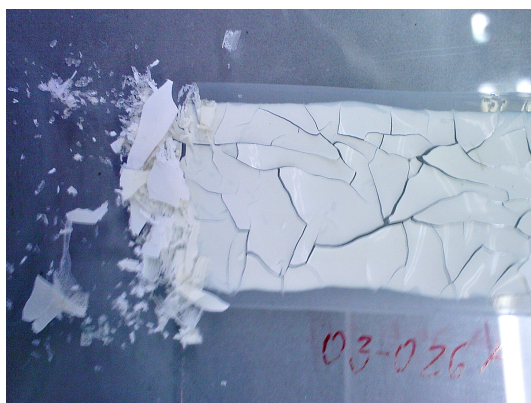
9.2.1 Vernetzung mit 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorohexan-1,6-diol

Octafluorohexan-1,6-diol $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ 60a wurde bereits erfolgreich als hydrophober Schutz in der Synthese der Phosphonsäure-substituierten Polymere eingesetzt (siehe Kapitel 8 auf Seite 121). Das erhaltene rein mit diesem fluorierten Diol versehene Polymer ist ein Feststoff. Eine Vernetzung wurde dort nicht beobachtet, jedoch eine intramolekulare Anbindung unter Schlaufenbildung entlang der Polymerketten.

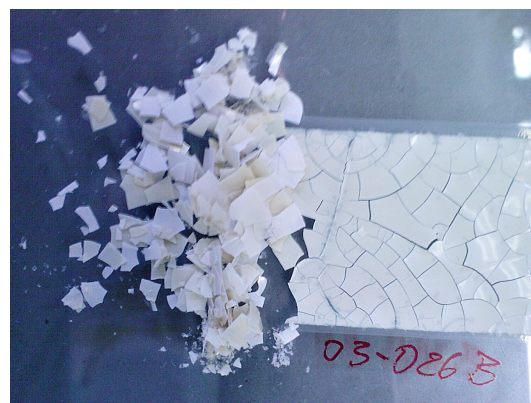
Die Aktivierung des Diols geschieht nicht nur über das mit $^n\text{BuLi}$ gewonnene Lithiumalkoholat, sondern auch durch die mildere Aktivierung mittels Cs_2CO_3 . 1993 berichtete DOYE allgemein über die Verwendung von Cs_2CO_3 als wirksame anorganische Base in Organischen Synthesen.¹⁴⁸ Auch CARRIEDO publizierte einiges über polymeranaloge Umsetzungen mit Me_2CO_3 -Basen, zunächst K_2CO_3 , dann hauptsächlich Cs_2CO_3 . Seine Ergebnisse waren sehr vielversprechend, problematisch war der äquimolare Einsatz sowie der nötige Einsatz von erhöhten Temperaturen ($>80^{\circ}\text{C}$).¹⁴³ Bedingt durch das hohe Molekulargewicht von Cs_2CO_3 und den vergleichsweise hohen Preis pro Gramm sind hier nicht nur große Mengen, sondern auch hohe Kosten damit verbunden.

An dieser Stelle soll der fluorierte Diol zur gezielten intermolekularen Vernetzung verwendet werden. Hierzu wird ein Ansatz PDCP 3 mit einem DP von 700 zunächst mit Octafluorodiol, sowie im Anschluss mit Lithium-Trifluorethanolat umgesetzt. Ebenfalls wird an dieser Stelle der Einfluss der Aktivierung mit $^n\text{BuLi}$ bzw. Cs_2CO_3 untersucht. Eine Hälfte des PDCPs 3 wird mit dem Lithiumalkoholat des Fluordiols 60b versetzt (4 % OH bzgl. Cl) und schließlich mit $\text{LiOCH}_2\text{CF}_3$ im Überschuss polymeranalog substituiert, um die verbliebenen Cl-Substituenten auszutauschen. Parallel dazu wird die zweite Hälfte mit der gleichen Menge an fluoriertem Diol und Cs_2CO_3 versetzt und ebenfalls mit $\text{LiOCH}_2\text{CF}_3$ im Überschuss abgesättigt. In den entsprechenden NMR-Spektren kann kein Unterschied zwischen beiden Proben festgestellt werden, auch makroskopisch (siehe Abbildung 9.1 auf Seite 137) sind sie sich sehr ähnlich. GPC-Untersuchungen (siehe Tabelle 9.1) zeigen ebenso keinen wesentlichen Unterschied, vielmehr liegen die erhaltenen Molekulargewichte im Bereich des nicht-vernetzten Polymers. Eine Vernetzung an 4 % der Chlorsubstituenten bedeutet bei einem Polymerisationsgrad von 700 eine Anknüpfung an über 50 Monomereinheiten. Ein solch hoher Vernetzungsgrad müsste ein unlösliches und nur noch quellbares Gel ergeben. Vor diesem Hintergrund ist zu vermuten, dass der eingesetzte Diol nicht inter-, sondern nur intramolekular angebunden hat. Vermutlich ist dies auf eine zu hohe Verdünnung zurückzuführen. Auch kann hier keine Differenz in den Polymereigenschaften festgestellt werden, die aus der Verwendung einer anderen Aktivierungsmethode nur für die Vernetzung mit dem fluorierten Diol resultiert.

In einer zweiten Versuchsreihe soll nun exakter die Auswirkung unterschiedlicher Anteile an fluoriertem Diol untersucht werden. Zu diesem Zweck werden in konzentrierteren Umsetzungen vier verschiedene Polymere synthetisiert.



(a) Umsetzung mit $\text{LiOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OLi}$ 60b und $\text{LiOCH}_2\text{CF}_3$ 43c



(b) Umsetzung mit $\text{CsOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OCs}$ 60c und $\text{LiOCH}_2\text{CF}_3$ 43c

Abbildung 9.1.: Filmbildungsversuche von TFEP 48 mit Anteilen an $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ 60a. Entgegen den Erwartungen hat Octafluorohexan-1,6-diol 60 nicht intermolekular vernetzt, sondern intramolekular angebunden. Beide Polymere zeigen weder in den ^{31}P -NMR-Spektren, noch in den GPC-Untersuchungen, noch makroskopisch signifikante Unterschiede.

Neben einem als Referenz dargestellten TFEP 48, werden Polyphosphazene mit 3, 8 und 16 Molekülen pro PDCP-Kette an fluoriertem Diol vernetzt. Diese Anteile entsprechen einem Austausch von 0,3, 0,7 bzw. 1,5 % der Cl-Substituenten, also deutlich weniger, als im oben beschriebenen Ansatz. Bedingt durch die höheren Konzentrationen während der Umsetzungen sollte hier allerdings ein größerer Vernetzungsgrad erreicht werden.

Die Aktivierung sowohl des Diols 60a, als auch des zur Absättigung verwendeten Trifluorethanol 43a wird über die mit $^n\text{BuLi}$ gewonnenen Lithiumalkoholate vorgenommen. Das eingesetzte PDCP 3 ist mit einem DP von 1100 höhermolekular als der Standard für die durch die kationische Polymerisation mit PCl_5 gewonnenen. Oberhalb dieses DP ist mit einer breiteren Molekulargewichtsverteilung zu rechnen, wie sie auch in den entsprechenden GPC-Untersuchungen (siehe Tabelle 9.1) zu erkennen ist.

Tabelle 9.1.: Übersicht der GPC-Messungen der mit $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ 60a vernetzten $[(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}=\text{N}]_n$ -Proben. Der fluoriierte Diol 60a wird wie in der Tabelle angegeben als Li- oder Cs-Alkoholat eingesetzt, die anschließende Absättigung erfolgte mit $\text{LiOCH}_2\text{CF}_3$ 43c. Die Polymere wurden in einer 0,1 Gew.-%igen $\text{THF-NBu}_4\text{Br}$ -Salzlösung gegen PS vermessen, die Polymerkonzentrationen betrugen 5 mg ml^{-1} . \bar{M}_n , \bar{M}_w und $\bar{M}_{n,\text{theo}}$ in g mol^{-1} .

Polymer _{DP} $\bar{M}_{n,\text{theo}}$	$\frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_w}$ (PDI)	Bedingungen Moleküle Diol pro Kette
$[(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{PN}]_{700}$ 170 000	119 600 187 600 (1.57)	27 (4 % OH bzgl. Cl) als Li-Alkoholat
	125 500 196 400 (1.56)	27 (4 % OH bzgl. Cl) als Cs-Alkoholat
$[(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{PN}]_{\geq 1100}$ $\geq 267 000$	87 100 254 800 (2.93)	Referenz
	96 100 238 400 (2.48)	3 (0.3 % OH bzgl. Cl) als Li-Alkoholat
	104 000 974 000 (9.36)	8 (0.7 % OH bzgl. Cl) als Li-Alkoholat
	214 500 3 354 900 (15.64)	16 (1.5 % OH bzgl. Cl) als Li-Alkoholat

In einem späteren Abschnitt wird die Anwendung der GPC für Polyphosphazene noch einmal gesondert diskutiert (siehe Kapitel 11 auf Seite 153). Es kann jedoch an dieser Stelle schon festgehalten werden, dass die Anwendung der GPC auf Polyphosphazene nicht trivial ist. Die verschiedenen Polyphosphazene scheinen mit dem Säulenmaterial zu wechselwirken, weshalb stets unter Zusatz quartärer Ammoniumsalze gemessen werden sollte. In Abhängigkeit der Salzkonzentrationen werden unterschiedliche Molekulargewichte und auch unterschiedliche Polydispersitätsindizes bestimmt. Nicht alle Polyphosphazene lassen sich zudem mit den verwendeten UV- oder RI-Detektoren erkennen, und auch die Kalibrierung gegen Polystyrol birgt aufgrund des unterschiedlichen Aufbaus und der sehr verschiedenen Eigenschaften ein hohes Fehlerpotential bei der Bestimmung exakter Werte für die Molekulargewichte. Die durch GPC erhaltenen Werte können in ihrer Richtung verwendet werden, die Werte an sich jedoch sind mit Zurückhaltung zu nutzen.

In den GPC-Untersuchungen der vier Proben können deutliche Unterschiede in den mittleren Molekulargewichten der einzelnen Proben festgestellt werden, die Vernetzung war erfolgreich. Während die erhaltenen \overline{M}_n nur um den Faktor 2.5 ansteigen, wachsen die erhaltenen \overline{M}_w um den Faktor 13, die Verteilung wird mit einem PDI von 15.64 sehr breit. In den entsprechenden ^{31}P -NMR-Spektren (siehe Abb. 9.2 auf Seite 139) kann nur eine geringfügige Unterscheidung zwischen den vier Proben beobachtet werden, mit zunehmender Vernetzung erfährt die Basis eine leichte Verbreiterung.

9.2.2 Vernetzung mit Wasser

Auch Wasser ist in der Lage, Polyphosphazene zu vernetzen. In der Literatur wird häufig vor Feuchtigkeit während der Polymerisationen gewarnt,^{63,122} da diese zu unkontrollierten Vernetzungen und schließlich zu unlöslichen Polymergelen führen könne. Um dies gezielt nachzuvollziehen und zu nutzen, soll nun nach der Vernetzung mit Octafluorodiol auch mit Wasser vernetzt werden.

Analog zur Umsetzung mit Octafluorohexandiol 60a wird ein Ansatz PDCP 3 geteilt, mit verschiedenen Mengen an Wasser versetzt und schließlich mit $\text{LiOCH}_2\text{CF}_3$ 43c zum stabilen TFEP 48 derivatisiert. Ausgangsmaterial ist auch hier ein auf kationischem PCl_5 -initiierten Weg gewonnenes hochmolekulares PDCP, das bedingt durch den hohen Polymerisationsgrad eine breite Verteilung aufweist. Eine Probe wird als Referenz nicht vernetzt, sondern nur mit $\text{LiOCH}_2\text{CF}_3$ umgesetzt. Die anderen drei Proben werden mit zwei, fünf bzw. zehn Molekülen Wasser pro Polyphosphazenkette versetzt. Hierzu werden die Polymerproben in möglichst wenig Toluol gelöst, die entsprechenden Mengen Wasser unter starkem Rühren langsam zugegeben und 24 h bei Raumtemperatur weiter gerührt. Die verbliebenen Chlorsubstituenten werden im Anschluss polymeranalog getauscht.

Die Bestimmung der jeweiligen Molekulargewichte zeigt keine wesentlichen Unterschiede für die Versuche (a)-(c) (siehe Tabelle 9.2 auf Seite 138). Alle drei Proben weisen jedoch eine große Breite in der Molekulargewichtsverteilung auf. Auch hier ergibt sich die größte Abweichung für Probe (d), \overline{M}_w ist durch die Umsetzung mit 10 Molekülen Wasser pro Polymerkette von etwa $600\,000\text{ g mol}^{-1}$ auf über $2\,000\,000\text{ g mol}^{-1}$ angewachsen. Die Betrachtung der ^{31}P -NMR-Spektren dieser vier Proben zeigt für die beiden Proben (b) und (d), die die höchsten PDIs aufweisen, die höchste Basisbreite für den Polymerpeak (siehe Abb. 9.3 auf Seite 140).

Tabelle 9.2.: Übersicht der GPC-Messungen der mit Wasser vernetzten $[(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}=\text{N}]_n$ -Proben in einer 0,1 Gew.-%igen THF-NBu₄Br-Salzlösung. Die Polymerkonzentrationen betragen 5 mg ml^{-1} . \overline{M}_n , \overline{M}_w und $\overline{M}_{n,\text{theo}}$ in g mol^{-1} .

Polymer _{DP} $\overline{M}_{n,\text{theo}}$	$\frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_w}$ (PDI)	Bedingungen
$[(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{PN}]_{1030}$ 250 000	$\frac{127\,900}{624\,700}$ (4.88)	Referenz
	$\frac{108\,200}{613\,100}$ (5.67)	2 H ₂ O pro Kette (0.19 % der Cl-Substituenten)
	$\frac{117\,400}{450\,900}$ (3.84)	5 H ₂ O pro Kette (0.49 % der Cl-Substituenten)
	$\frac{159\,100}{2.235\,700}$ (14.05)	10 H ₂ O pro Kette (0.97 % der Cl-Substituenten)

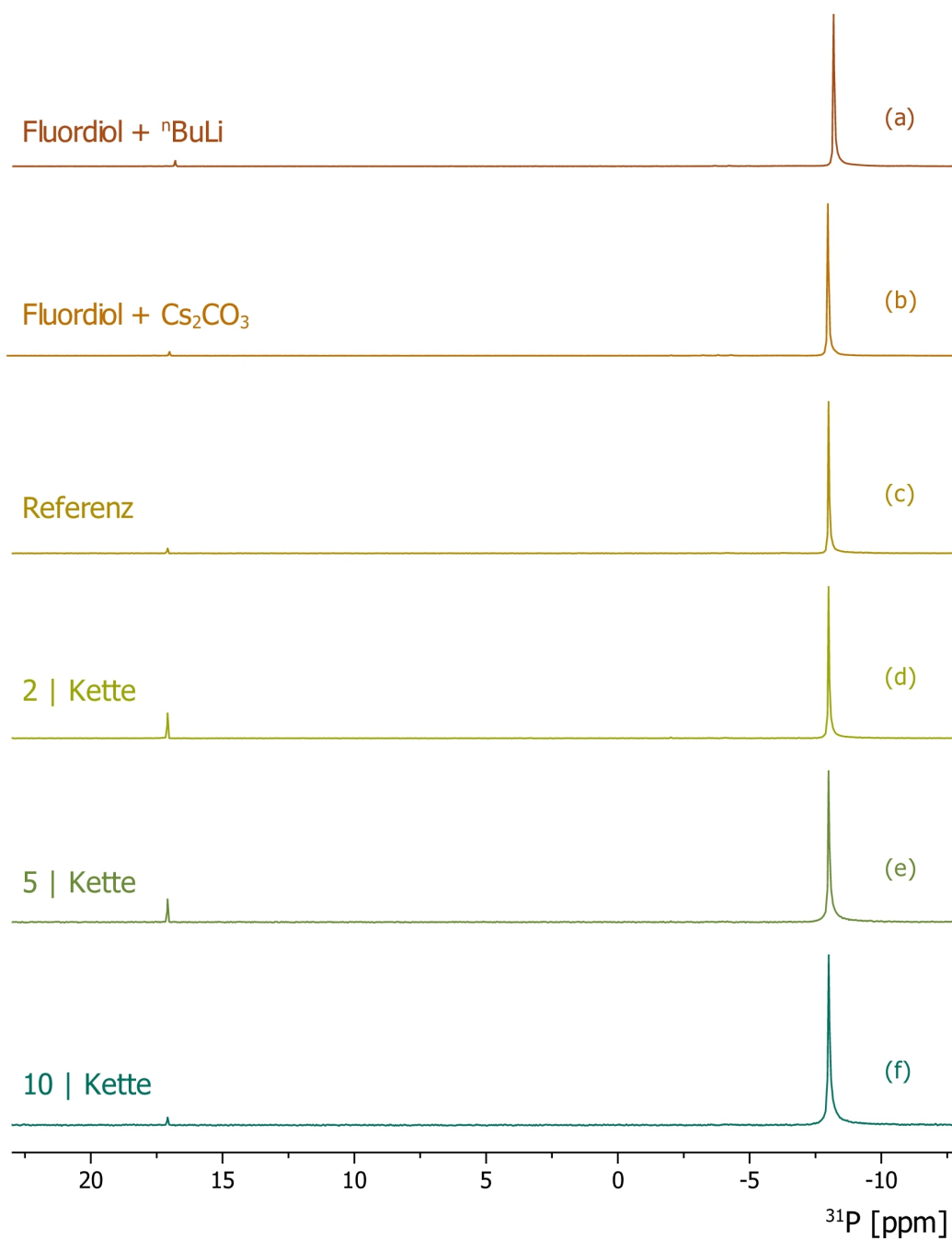


Abbildung 9.2.: ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der verschiedenen mit Octafluorohexan-1,6-diol 60 vernetzten Poly(bis(trifluoroethoxy)-phosphazene) 48. Zwischen der Referenzprobe (c) und den beiden Umsetzungen (a) und (b) kann kein Unterschied festgestellt werden, ein höherer Vernetzungsgrad, wie er besonders für (f) gefunden wurde, verbunden mit der größeren Polydispersität, wirkt sich hingegen auf die Breite der Peakbasis aus.

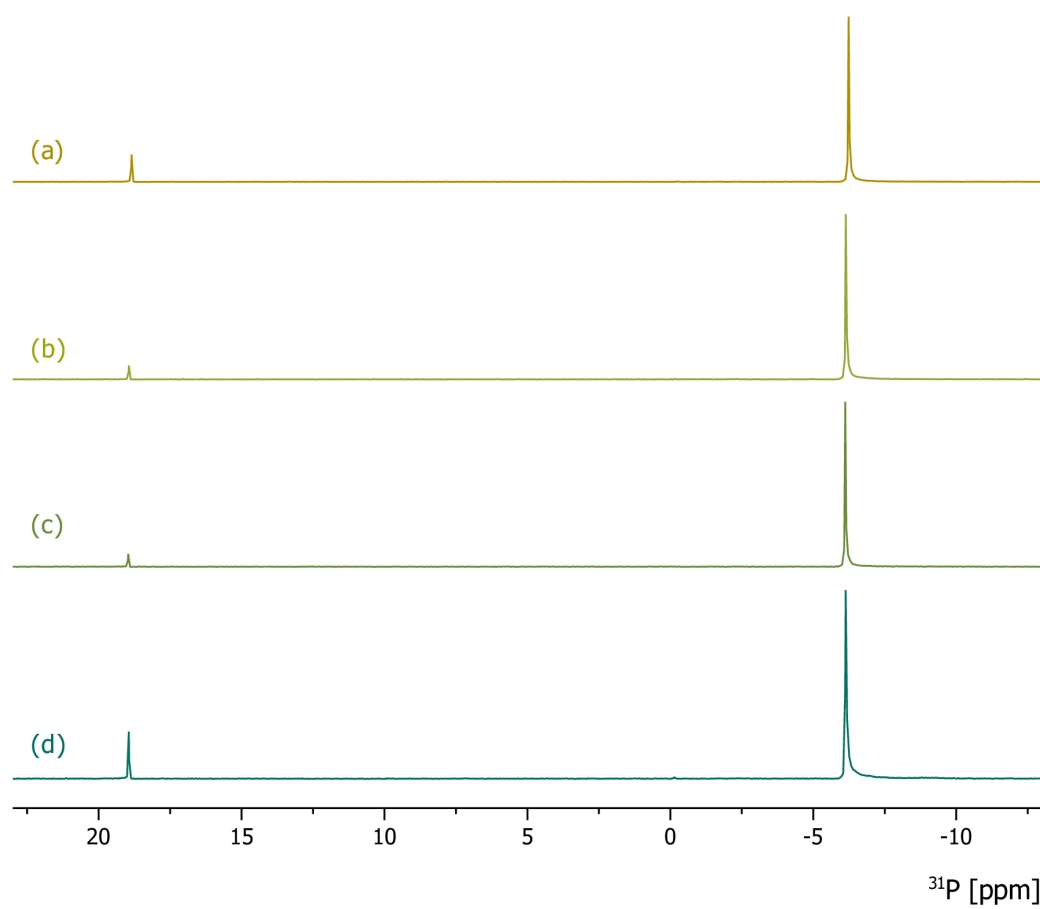


Abbildung 9.3.: ^{31}P -NMR-Spektren der verschiedenen mit Wasser vernetzten Poly(bis(trifluorethoxy)phosphazene) 48. Für die Umsetzungen (b) und (d) mit den höchsten PDIs werden breitere Signale erhalten.

9.3 Gezielte Einführung von Störstellen

9.3.1 Teilsubstitution mit 2,2,3,3-Tetrafluoro-propanol

Die Vernetzung der kationisch hergestellten Polydichlorophosphazene mit Polymerisationsgraden zwischen 700 und 1100 alleine reicht nicht aus, um filmbildende Poly(bis(trifluorethoxy)phosphazene) **48** zu generieren. Diese Eigenschaft ist bisher nur für deren hochmolekulare Analoga bekannt, die auf thermischem Weg gewonnen wurden.⁸⁶ Die Simulation dieser über das Molekulargewicht gewonnenen Fähigkeit soll nun nicht nur über die Vernetzung der Polymere, sondern auch über den Einbau von Störstellen erreicht werden. Diese Störstellen behindern die bis dahin teilkristallinen Polymere in ihrer Kristallisationsfähigkeit. Neben ihrem Einfluss soll hier auch untersucht werden, inwieweit die Aktivierung der Alkohole über die Lithium- und Cäsium-Alkoholate ebenfalls einen Einfluss birgt.

Zu diesem Zweck werden zwei nahezu identische Polymere hergestellt: PDCP **3** wird in einem ersten Schritt mit $\text{CsOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OCs}$ **60c** (4 % OH bezogen auf Cl) versetzt und im Anschluss mit $\text{CsOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ **69c** (5 % OH bezogen auf Cl) funktionalisiert. In der nachfolgenden Absättigung unterscheiden sich beide Polymere: eines wird mit $\text{LiOCH}_2\text{CF}_3$ **43c**, das andere mit $\text{CsOCH}_2\text{CF}_3$ **43d** umgesetzt.

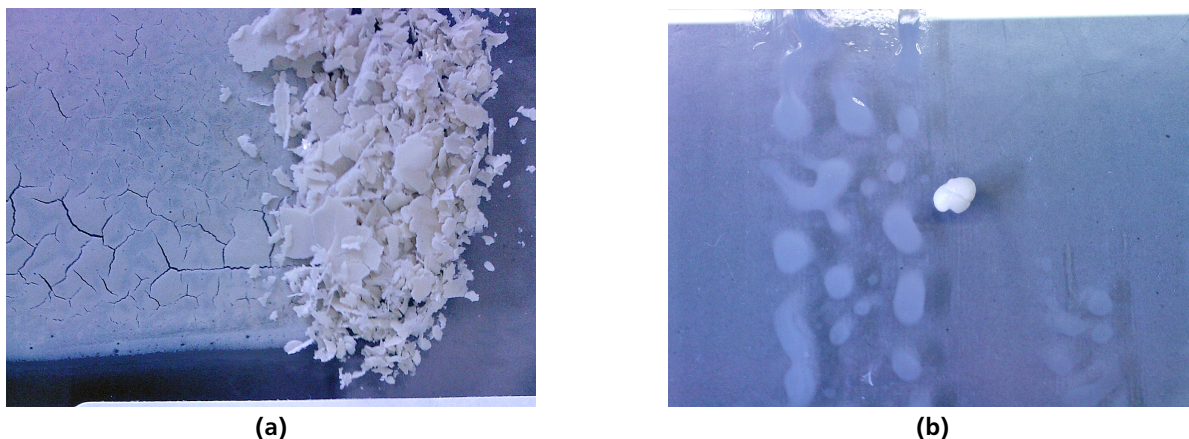


Abbildung 9.4.: Poly(bis(trifluorethoxy)phosphazene) **48**-Filme, vernetzt mit $\text{CsOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OCs}$ **60c** und „gestört“ mit $\text{CsOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ **69c**. Probe (a) wurde im Anschluss mit $\text{LiOCH}_2\text{CF}_3$ **43c** derivatisiert, Probe (b) mit $\text{CsOCH}_2\text{CF}_3$ **43d**. Während Probe (a) noch immer keine belastbaren, sondern spröde Filme bildet, unterscheiden sich die Eigenschaften des Polymers (b) davon deutlich. Es bildet bereits flächige elastische Felder aus, der aufgezoogene Film zieht sich beim Trocknen allerdings zusammen.

Der daraus resultierende makroskopische Unterschied ist sehr deutlich. Generell ist das mit $\text{LiOCH}_2\text{CF}_3$ **43c** substituierte Polymer wesentlich spröder, jedoch bereits weicher, als ohne den Störs substituente. Durch die Umsetzung mit $\text{CsOCH}_2\text{CF}_3$ **43d** wird ein Polymer erhalten, dass wie ein Elastomer in der Lage ist, zusammenhängende flexible Flächen zu formen. Ein zusammenhängender Film wird allerdings auch hier nicht erhalten, vielmehr zieht sich der aufgezoogene Film beim Trocknen zusammen (siehe Abb. 9.5 auf Seite 142).

Ein deutlicher Unterschied zeigt sich auch in der Aufarbeitung. Wie reines TFEP **48** fällt das mit $\text{LiOCH}_2\text{CF}_3$ **43c** abgesättigte Polyphosphazene während der wässrigen Dialyse in kurzer Zeit quantitativ aus, kann als Niederschlag erhalten werden und findet sich nicht im im Dialyseschlauch enthaltenen Wasser, währenddessen das mit dem Cäsiumalkoholat gewonnene Polymer *nicht* quantitativ ausfällt und sich auch in guten Mengen in wässriger Lösung findet. Die aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektren zeigen für beide ein typisches Spektrum, auch wenn dasjenige für die Umsetzung mit dem Cäsiumalkoholat wesentlich breiter ist.

Die Aufnahme von GPC-Spektren war für diese Polymere nur bedingt möglich, weshalb diese Daten hier nicht zur Analyse hinzugezogen werden können. In der Betrachtung des Gesamtverhaltens ist sehr davon auszugehen, dass Cs^+ nicht nur die Substitutionsreaktionen beeinflusst, sondern auch im fertigen Polymer nicht vollständig abgetrennt werden kann und so dessen Eigenschaften mitbestimmt.

Für Folgereaktionen ist diese Beobachtung zu bedenken, da diese Variation aus einem vormals absolut hydrophoben Polyphosphazene ein zum Teil wasserlösliches generiert, auch wenn dies der Beobachtung nach nichts an der Hydrolysestabilität ändert.

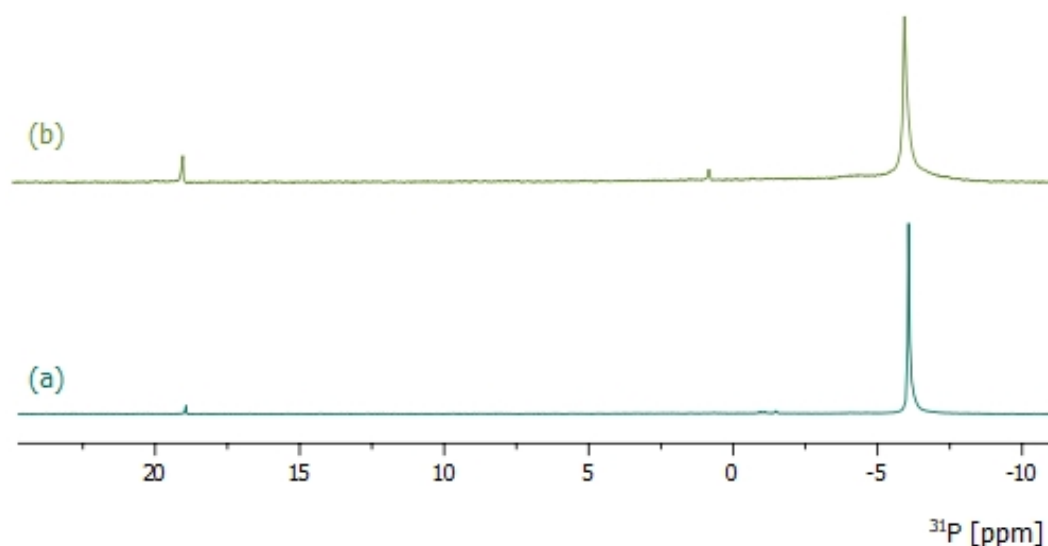
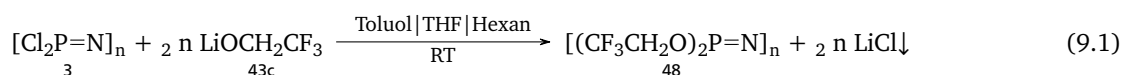


Abbildung 9.5.: ^{31}P -NMR-Spektren der beiden vernetzten und „gestörten“ Poly(bis(trifluorethoxy)phosphazene) TFEP 48. Probe (b) zeigt eine deutliche Verbreiterung in der Peakbasis.

9.4 Filme aus thermisch polymerisierten Polyphosphazenen

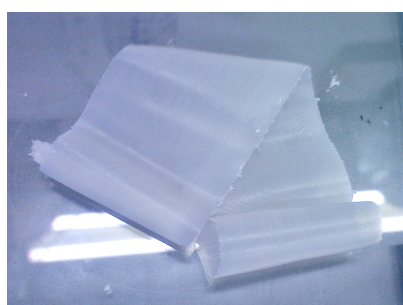
Poly(bis(trifluorethoxy)phosphazene) 48, das durch thermische Polymerisation des Trimeren gewonnen wurde, bildet Filme, für die unter anderem ein Piezoeffekt gefunden wurde.^{63,86} An dieser Stelle sollen auf diesem Weg erhaltene Polymerfilme mit jenen aus den vorher beschriebenen Vernetzungs- und „Störungs“-Experimenten verglichen werden.

Thermisch polymerisiertes PDCP 3 wird hierzu in Toluol gelöst und mit $\text{LiOCH}_2\text{CF}_3$ 43c im Überschuss bei Raumtemperatur umgesetzt. TFEP 48 kann rein und quantitativ nach wässriger Dialyse erhalten werden. Darüber hinaus wurde noch ein zweites Polymer synthetisiert, das für eine verbesserte UV-Detektierbarkeit in der GPC mit 5 mol% (OH bzgl. Cl) 2,3,4,5,6-Pentafluor-benzylalkohol in Form des Lithiumalkoholates 70b cosubstituiert wurde.



Beide Polymere lösen sich in THF, dabei zeigt das cosubstituierte eine bessere Löslichkeit, als das reine. Eventuell liegen hier bereits vernetzte Anteile vor. Die Polymere bilden Filme, diese sind jedoch nicht ausreichend stabil (siehe Abb. 9.6). Ein ähnliches Bild zeigt sich nach der Dotierung dieser Proben mit Lithiumtriflat, auch hier sind die erhaltenen Filme nicht belastbar.

Insgesamt bestätigt sich jedoch, dass das Molekulargewicht einen wesentlichen Einfluss auf das Filmbilddverhalten hat. Grundlegend scheint hier eine effektivere Verschlaufung der Polymerketten zu sein, die sich bei Polymerisationsgraden über 10 000 intensiver auswirkt, als dies bei Polymerisationsgraden kleiner 1000 der Fall ist.



(a) TFEP 48 mit geringen Anteilen an Pentafluorbenzyloxy-Seitengruppen



(b) gleiches Polymer mit 15 % Li-Triflat



(c) reines TFEP 48 mit 15 % Li-Triflat

Abbildung 9.6.: Filme aus TFEP 48, das aus thermisch polymerisiertem PDCP 3 gewonnen wurde. (a) reines Polymer, (b) und (c) mit je 15 % Li-Triflat dotiert.

9.5 Zusammenfassung

Ziel dieses Kapitels war die Generierung von Polyphosphazenenfilmen auf der Basis PCl_5 -initiiertem PDGP 3-Precursorpolymerem. Der erste Ansatz, die Vernetzung über Octafluorohexandiol 60a und Wasser, führte zwar erfolgreich zu Vernetzungen, jedoch nicht zu einer guten Filmbildung der resultierenden Polymere. Eine deutliche Verbesserung gelang erst durch den Einbau von Störsubstituenten, $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, die die Kristallisationsfähigkeit der Polymere verminderten.

Während dieser Untersuchungen wurde darüber hinaus auch ein interessanter Effekt bei der Umsetzung mit Cs_2CO_3 beobachtet. Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit den Lithium-Alkoholaten waren die erhaltenen fluorierten Polymere nicht mehr hydrophob, sondern durchaus hydrophil. Es ist zu vermuten, dass Reste an Cs^+ -Ionen im Polymer festgehalten werden und das makroskopische Verhalten der Polymere beeinflussen – wenn auch nicht in erkennbarer Weise die hydrolytische Stabilität.



10 Formstabilität durch Copolymerisation

Das erfolgreich synthetisierte Phosphonsäuresubstituierte Polyphosphazen **66** liegt nach der Aufreinigung als zähflüssiges Polymer vor, das keinerlei Formstabilität aufweist, sondern zerfließt. Um dieses jedoch als Membranmaterial einzusetzen, ist es dringend notwendig, diese Formstabilität zu gewährleisten. Diese Anforderung kann durch eine Copolymerisation mit einem Hoch- T_g -Material wie Polystyrol erzielt werden.

Generell kann hier zwischen verschiedenen Arten an Copolymeren unterschieden werden (siehe Abb. 16.8.2). Propf-Copolymere werden gebildet, in dem auf ein gegebenes Polymer ein zweites entlang der Kette an bestimmten funktionellen Gruppen aufgepfropft wird, dabei kann das zweite Polymer auf dem ersten aufpolymerisieren, oder in Form bereits polymerisierter Polymerketten anknüpfen. Block-Copolymere können ebenso gewonnen werden, indem auf ein endfunktionalisiertes Polymer ein zweites, nun allerdings endständig, aufpolymerisiert, oder ein zweites mit einer aktiven Endgruppe angebunden wird. Darüber hinaus kann die gleichzeitige Polymerisation zweier verschiedener Monomere zu alternierenden, statistischen oder Gradienten-Copolymeren führen.

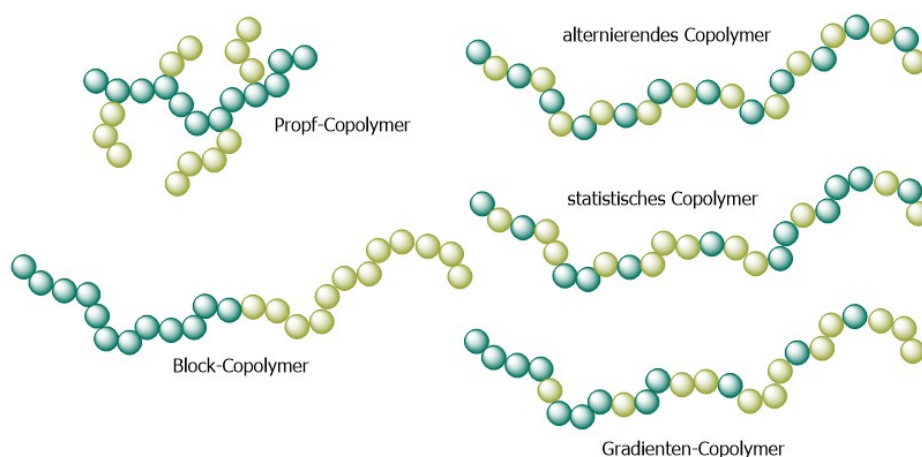


Abbildung 10.1.: Übersicht der verschiedenen Arten an Copolymerarchitekturen

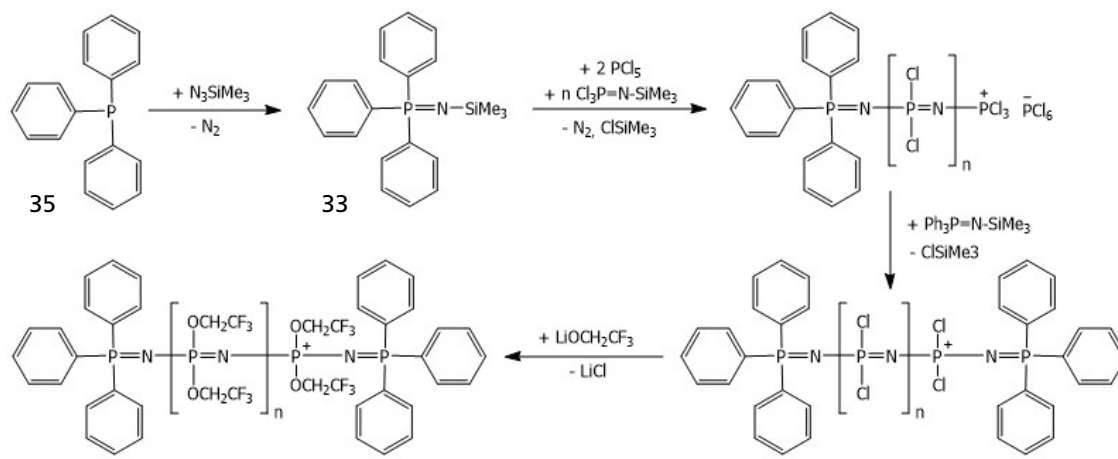
Zur Darstellung von Membranen wird in dieser Arbeit der Ansatz über die Bildung von Block-Copolymeren gewählt. Diese Architektur stellt sicher, dass sowohl das Stützpolymer Polystyrol **71**, als auch das protonenleitende Polyphosphazen **66** ihre jeweiligen Eigenschaften ausbilden können und als Copolymer gemeinsam eine protonenleitende Membran bilden. In der Literatur wird bereits eine Vielzahl verschiedener Ansätze hierzu beschrieben.^{185,186} Einige dieser Ansätze sollen in dieser Arbeit auf ihre Anwendbarkeit und ihre Eigenschaften hin untersucht werden, die Ergebnisse werden im Folgenden beschrieben.

10.1 Option 1: PS–PPH₂=N–TFEP, Verbindung der Blöcke über eine Phosphoranimingruppe am Polystyrol-Kettenende

Die synthetische Grundlage für die Verbindung der beiden Polymerblöcke nach dieser Methode wurde bereits zu Beginn dieser Arbeit an einem niedermolekularen Äquivalent beschrieben (siehe Abschnitt 3.2.3 auf Seite 39 sowie Abschnitt 4.2.3 auf Seite 52).

Triphenylphosphan **35** wird mit Trimethylsilylazid **34** zum Triphenylphosphoranimin **33** in sehr guten Ausbeuten umgesetzt (s. Abschnitt 3.2.3 auf Seite 39). Durch Zugabe von 2 Äquivalenten PCl₅ **5** wird dieses initiiert, kann aber selbst bedingt durch die nicht vorhandene Abgangsgruppe nicht polymerisieren. Zugegebenes Cl₃P=N–SiMe₃ **2** wächst auf und kann durch ein weiteres Äquivalent an Ph₃P=N–SiMe₃ **33** endfunktionalisiert werden. Nach dem Austausch der Chloro-Substituenten durch LiOCH₂CF₃ **43c** wird das beidseitig endfunktionalisierte TFEP **48** erhalten (s. Gl. 10.1).

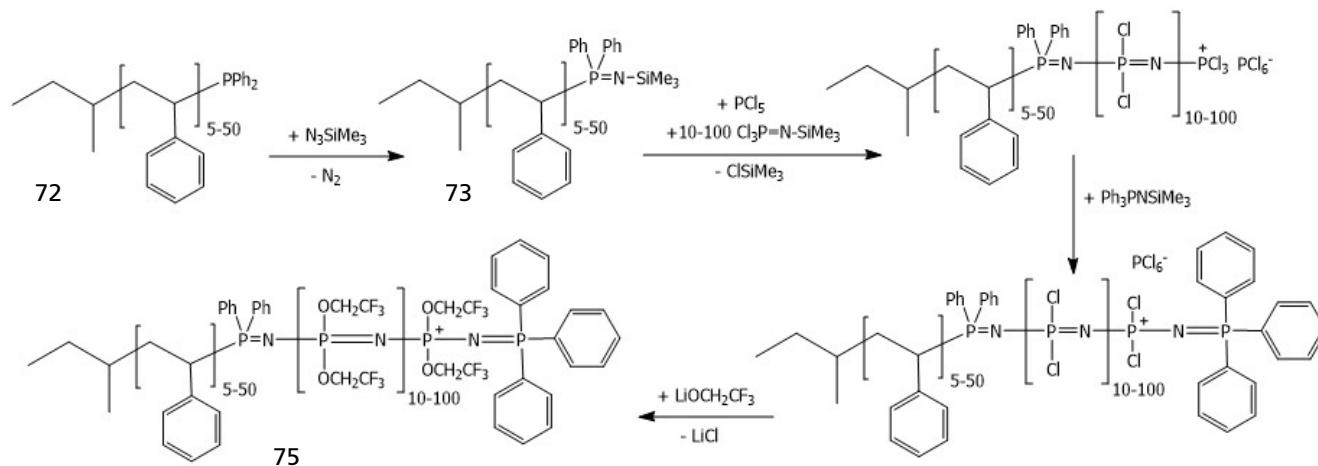
Diese Umsetzung lässt sich auf die Bildung eines Polystyrol-Poly(bis(trifluorethoxy)phosphazen)-Copolymers übertragen und ist auch bereits von ALLCOCK et al. beschrieben.¹⁸⁷ In verschiedenen Ansätzen zum Testen werden hierzu zunächst sehr kurze lebende Oligostyrol-Ketten mit 5–50 Einheiten synthetisiert und mit Chlorodiphenylphosphan **74** funktionalisiert. Diese Stufe entspricht dem niedermolekularen Triphenylphosphan aus der Synthese des nicht-polymerisationsfähigen Ph₃P=N–SiMe₃ **33**.



(10.1)

Die anionische Polymerisation von Styrol in Cyclohexan gelingt gut, die anschließende Terminierung mit Chlorodiphenylphosphan **74** allerdings verläuft nur unvollständig, wie die Untersuchung dieser Stufe über eine MALDI-TOF-MS zeigt. Neben dem Phosphin-terminierten Polystyrol **72** wird hier auch reines PS-Homopolymer **71** gebildet. Auch die nächste Stufe, die Oxidation des Phosphins zum Phosphoranimin **73**, gelingt nicht vollständig. Dieser Teil der Umsetzung ist auch bereits in der niedermolekularen Modellreaktion der Ausbeute-bestimmende Schritt. Wie es sich dort zeigte, ist es nötig, das Azid **34** in einem großen Überschuss zuzugeben und die Umsetzung bei 40–80 °C zu führen. NMR-Untersuchungen dieser beiden Stufen sind bedingt durch die niedrige Zahl an Kettenenden nicht erfolgreich.

Die nächsten Schritte, die Initiierung der endständigen Phosphoranimine mit je zwei Äquivalenten PCl_5 **5** und die Aufpolymerisation von $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ **2** verlaufen glatt und quantitativ, es kann kein freies Monomer in den entsprechenden ^{31}P -NMR-Spektren mehr nachgewiesen werden. Das aktive Polyphosphazen-Kettenende wird mit dem nicht-polymerisationsfähigen Monomer $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ **33** umgesetzt und die verbliebenen Chloro-Substituenten schließlich polymeranalog mit $\text{LiOCH}_2\text{CF}_3$ **43c** in einer Lösungsmittelmischung aus THF und Hexan ersetzt.



(10.2)

Das durch Dialyse gegen Wasser von überschüssigem Alkoholat und niedermolekularen Verunreinigungen gereinigte Polystyrol-Poly(bis(trifluorethoxy)phosphazen)-Copolymer **75** kann in Anbetracht der Schwierigkeiten bei der Bildung des Phosphoranimin-Kettenendes am Polystyrol-Block in guten Ausbeuten erhalten werden, es enthält jedoch noch erhebliche Anteile an reinem Polystyrol **71**, die durch die Reinigungsmethode nicht abgetrennt werden konnten. Die GPC-Untersuchung des Polymers **75** zeigt einen Peak, der sowohl im RI-, als auch im UV-Detektor sichtbar ist, und dem Copolymeren entspricht. TFEP **48** allein ist nicht UV-aktiv. Daneben enthält das PS-TFEP-Copolymer auch beträchtliche Anteile an PS-Homopolymer im Oligomerenbereich zwischen 2 und 6 Wiederholungseinheiten. Ein ähnliches Bild zeigt sich in den NMR-Spektren. In den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren sind Signale sowohl für Polystyrol, als auch für den Polyphosphazenblock, sowie für die endständigen Gruppen und die verbindende phenylierte Phosphoranimingruppe zu finden.

Grundsätzlich zeigen diese Synthesen, dass die Bildung von Copolymeren auf diesem Weg möglich ist. Die Weiterführung dieses Weges ist allerdings an die Optimierung der Anbindung von ClPPh_2 **74** und der Oxidation zum $\text{PS}-\text{PPh}_2=\text{N}-\text{SiMe}_3$ **73** gebunden, um die Bildung von PS-Homopolymer zu vermeiden.

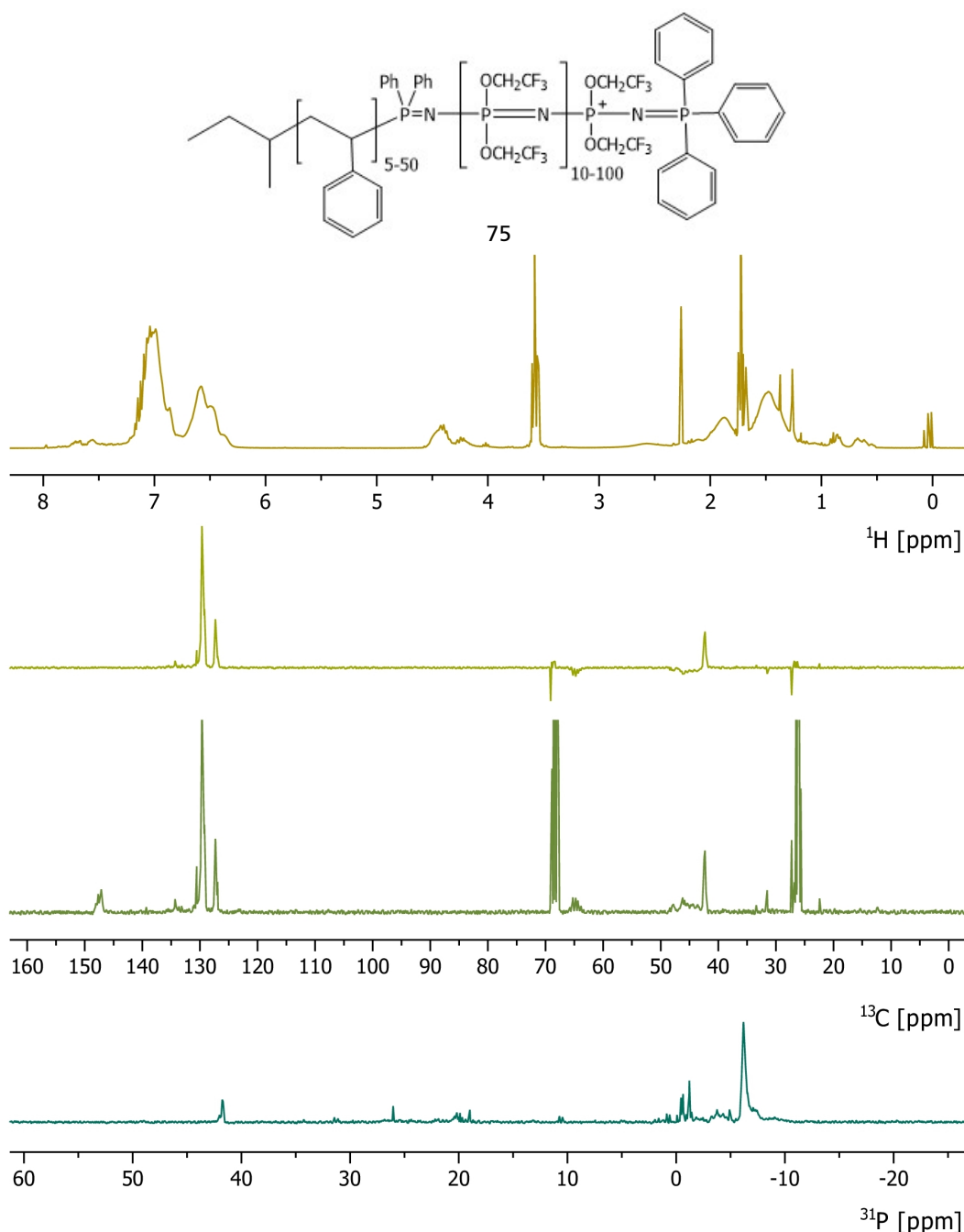
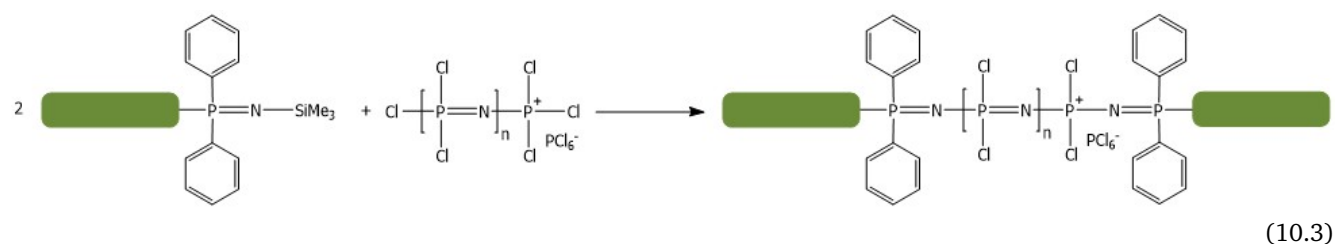


Abbildung 10.2.: NMR-Spektren der Synthese des Polystyrol-Polyphosphazen-Blockcopolymeren 75. Die beiden Blöcke sind über eine Phosphoranimin-Endgruppe am Polystyrol-Block miteinander verbunden. Im ^1H -NMR sind im aromatischen Bereich sowohl die Phenylgruppen des PS-Blocks, als auch die phenylischen Gruppen des verbindenden Phosphoranimins sowie der $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}$ -Endgruppe zu finden. Die $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ -Substituenten zeigen für die CH_2 -Gruppen ein Multipllett zwischen 4.2 und 4.6 ppm, die CH - und CH_2 -Gruppen im PS-Rückgrat sowie die *sec*-Butyl-Gruppe erscheinen als breites Multipllett zwischen 0.5 und 2.2 ppm. Das ^{13}C -NMR zeigt ein vergleichbares Bild. Im aromatischen Bereich liegen hier zusätzlich die CF_3 -Gruppen der Trifluorethoxy-Substituenten als Quartett vor, werden jedoch durch die Phenylgruppen überdeckt. Im ^{31}P -NMR zeigt sich ein typisches Bild für ein sehr kurzketziges TFEP, in dem nicht nur die ketteninneren Glieder bei -7 ppm, sondern auch die Randglieder sichtbar sind.

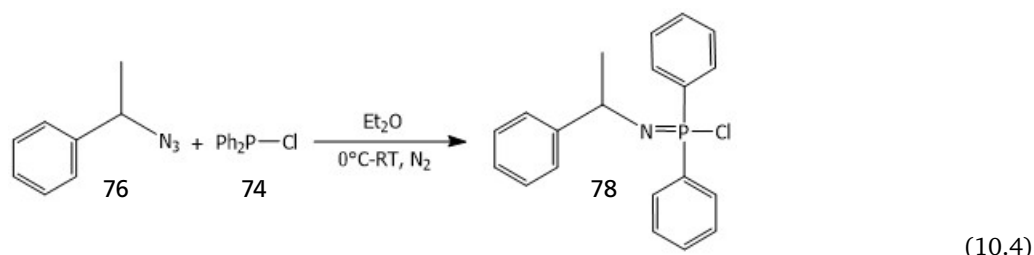
Phosphoranimin-terminierte Polystyrole sollten darüber hinaus in der Lage sein, mit aktiven Poly(dichlorophosphazenen) 3 zu kombinieren. Auf diese Weise sind nicht nur PS-TFEP-Diblock-Copolymere, sondern auch Tri-Block- und Multiblock-Architekturen (durch zweiseitig funktionalisierte Polystyrole) zugänglich.



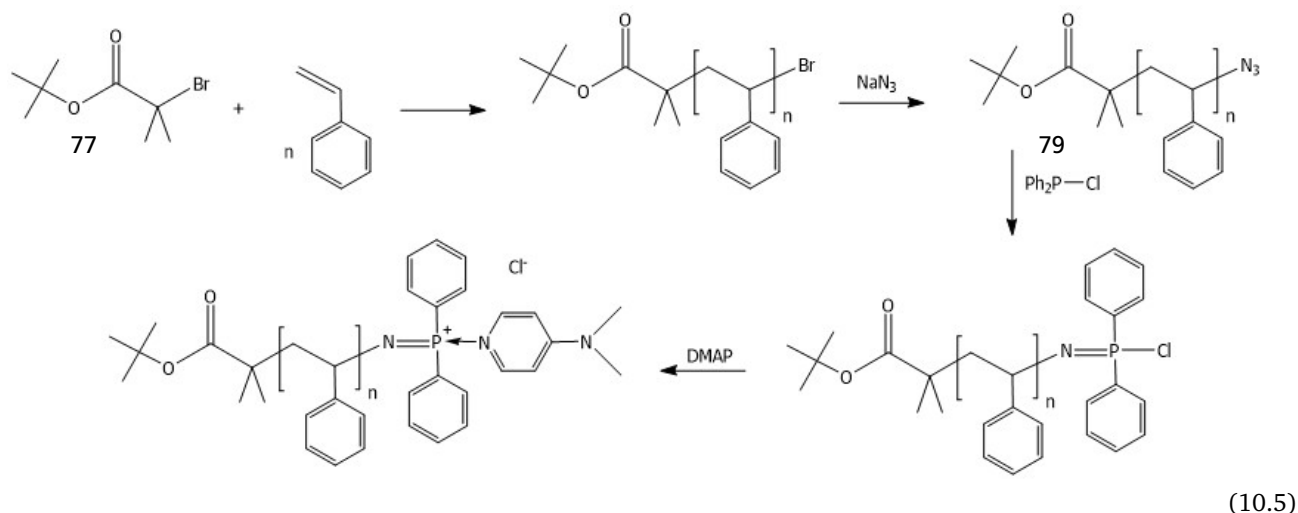
10.2 Option 2: PS–N=PPh₂–TFEP, Verbindung der Blöcke über eine invers angebundene Phosphoran-imingruppe am Polystyrol-Kettenende

Die endständige Phosphoranimingruppe am PS kann auch in umgekehrter Richtung angebunden werden. Hierzu wird Polystyrol mit einer Azid-Gruppe versehen und diese durch Zugabe von Chlorodiphenylphosphan 74 zum Phosphoranimin umgesetzt (s. Gl 16.63). Das auf diese Weise angebundene Phosphoranimin kann allerdings nicht auf herkömmliche Weise mit PCl₅ 5 initiiert werden. Hierzu findet sich in der Literatur der Ansatz, die P–Cl-Bindung durch Zugabe von DMAP (4-(Dimethylamino)-pyridin) zu aktivieren, um die Polymerisation zu ermöglichen.^{188,189}

Auch diese Umsetzung wird zunächst an einer Modellreaktion getestet. (1-Azidoethyl)benzol 76 wird in Diethylether vorgelegt und ein Äquivalent Chlorodiphenylphosphan 74 unter Eiskühlung zugegeben. Die Lösung bleibt klar und farblos, die Gasentwicklung hält auch nach einigen Stunden noch an, die Umsetzung wird daher über Nacht geführt. Ein vorangehender Versuch in Toluol benötigt deutlich mehr Zeit und begünstigt Nebenreaktionen, etwa die Bildung des cyclischen Trimers [PPh₂=N]₃, die Umsetzung in Diethylether verläuft hingegen glatt und schnell zum Phosphoranimin 78.



Für die Umsetzung auf die Bildung von Block-Copolymeren stellt die Synthese eines Azid-terminierten Polystyrols durch ATRP eine gute Möglichkeit dar, ein möglicher Initiator ist etwa tert-Butyl-2-brom-2-methyl-propionat 77 (Gl 10.5). Ein so gewonnenes PS 79 besitzt eine schmale Verteilung und ist einseitig Brom-terminiert. Dieser Substituent kann mit NaN₃ gegen eine Azid-Gruppe getauscht und anschließend -wie in der niedermolekularen Modellreaktion- mit Diphenylphosphan 74 umgesetzt werden.

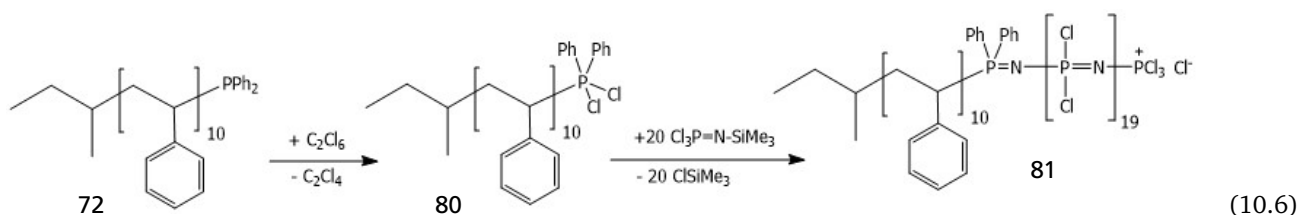


Kritische Punkte sind jedoch auch in dieser Copolymer-Synthese-Route der quantitative Austausch der Bromsubstituenten gegen Azidgruppen sowie die anschließende Bildung der Phosphoranimin-Endgruppe, die entscheidend wichtig für die Bildung der Copolymeren *ohne* einen Anteil an Homopolymer sind.

10.3 Option 3: PS-PPh₂Cl, Phosphin-terminiertes Polystyrol, Aktivierung durch Hexachlorethan

Wie bei der Anbindung der Phosphoraniminingruppe in Abschnitt 10.1 auf Seite 145 besteht der erste Schritt dieser Synthese in der Terminierung eines lebenden Polystyrols **71** mit ClPPh₂ **74**. Im nächsten Schritt wird dieses durch Zugabe von Hexachlorethan **32** zum P^V oxidiert. Cl₃P=N-SiMe₃ **2** kann hier aufpolymerisieren und einen zweiten Polyphosphazenenblock bilden.¹⁹⁰

Phosphin-terminiertes Polystyrol **72** wird bei Raumtemperatur in Toluol mit 1.1 Äquivalenten C₂Cl₆ **32** versetzt. 20 Äquivalente Cl₃P=N-SiMe₃ **2** werden zugegeben, die Polymerisation ist nach 24 h abgeschlossen. Zur Absättigung der Chlorsubstituenten werden diese polymeranalog mit LiOCH₂CF₃ **43c** ersetzt. Das Polymer kann nach Dialyse gegen Wasser in guten Ausbeuten erhalten werden.

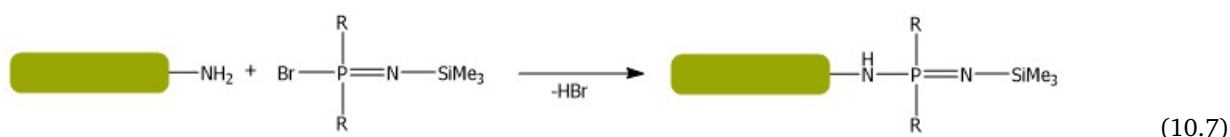


Die Untersuchung des erhaltenen Polymers mittels GPC zeigt, dass neben dem Copolymer allerdings auch hier deutliche Anteile an Homopolymer entstanden sind. Im zugehörigen ¹H-NMR-Spektrum finden sich sowohl die aromatischen Anteile des Polystyrols **71** und der PPh₂-Verbindungsgruppe, als auch das starke Signal der Trifluorethoxy-Gruppe. Die aliphatischen Anteile des PS-Rückgrates sowie die *sec*-Butylgruppe sind als breite Bande zwischen 0.5 und 2.5 ppm zu erkennen. Im ¹³C-NMR- sowie im DEPT-Spektrum sind besonders die aromatischen Einheiten, sowie die CH₂-Anteile der Trifluorethoxygruppe zu finden. Das als Quartett vorliegende Signal der CF₃-Gruppe liegt unterhalb der aromatischen Signale. Die ketteninneren Glieder der Polyphosphazenenkette bilden im ³¹P-NMR ein scharfes Singulett aus. Bedingt durch die bei einem *DP* von etwa 20 recht geringe Kettenlänge sind neben dem Hauptpeak auch einige weitere Peaks für die endständigen Wiederholungseinheiten zu finden.

Die gleiche Methode wendeten MANNERS et al. bei der Bildung von Poly(ferrocenylsilan)-Polyphosphazenen-Copolymeren an.^{191,192} Sie funktionalisierten die lebenden PFS-Blöcke mit ClPPh₂ **74**, oxidierten dieses mit CH₂Cl₂ zum P^V und ließen Cl₃P=N-SiMe₃ **2** aufwachsen.

10.4 Option 4: Anbindung funktionalisierter Phosphoranimine an Polystyrol

Zu Beginn dieser Arbeit wurden besondere bereits funktionalisierte Phosphoranimine dargestellt (siehe Abschnitt 3.2.2 auf Seite 33). Diese sind selbst durch PCl₅ **5** nur schlecht polymerisierbar, die meisten nur thermisch. Sie stellen jedoch gute Kopplungsreagenzien zur Synthese von Copolymeren dar. Amin-terminierte Polystyrole oder andere Polymere können mit diesen Brom-Phosphoranminen funktionalisiert (Gl 10.7) und im Anschluss mit aktiven PDPC-Ketten zu AB- oder ABA-Copolymeren umgesetzt werden. Auch die Aufpolymerisation von Cl₃P=N-SiMe₃ **2** ist möglich. Darüber hinaus können auch auf der Basis niedermolekularer Amine, die bereits spezielle Architekturen vorgeben, unterschiedlichste Architekturen realisiert werden.



Auch diese Methode findet bereits eine umfangreiche Anwendung, etwa für Poly(lactid)-Polyphosphazenen-Copolymere.¹⁹³ ALLCOCK et al. setzten hierzu ein Amin-terminiertes Polylactid mit Bromo-bis(trifluorethoxy)-*N*-Trimethylsilyl-phosphoranimin BrP(OCH₂CF₃)₂=N-SiMe₃ **20** um und verknüpften dieses mit einem einseitig wachsenden PDPC **3** zu einem Diblock-Copolymer.

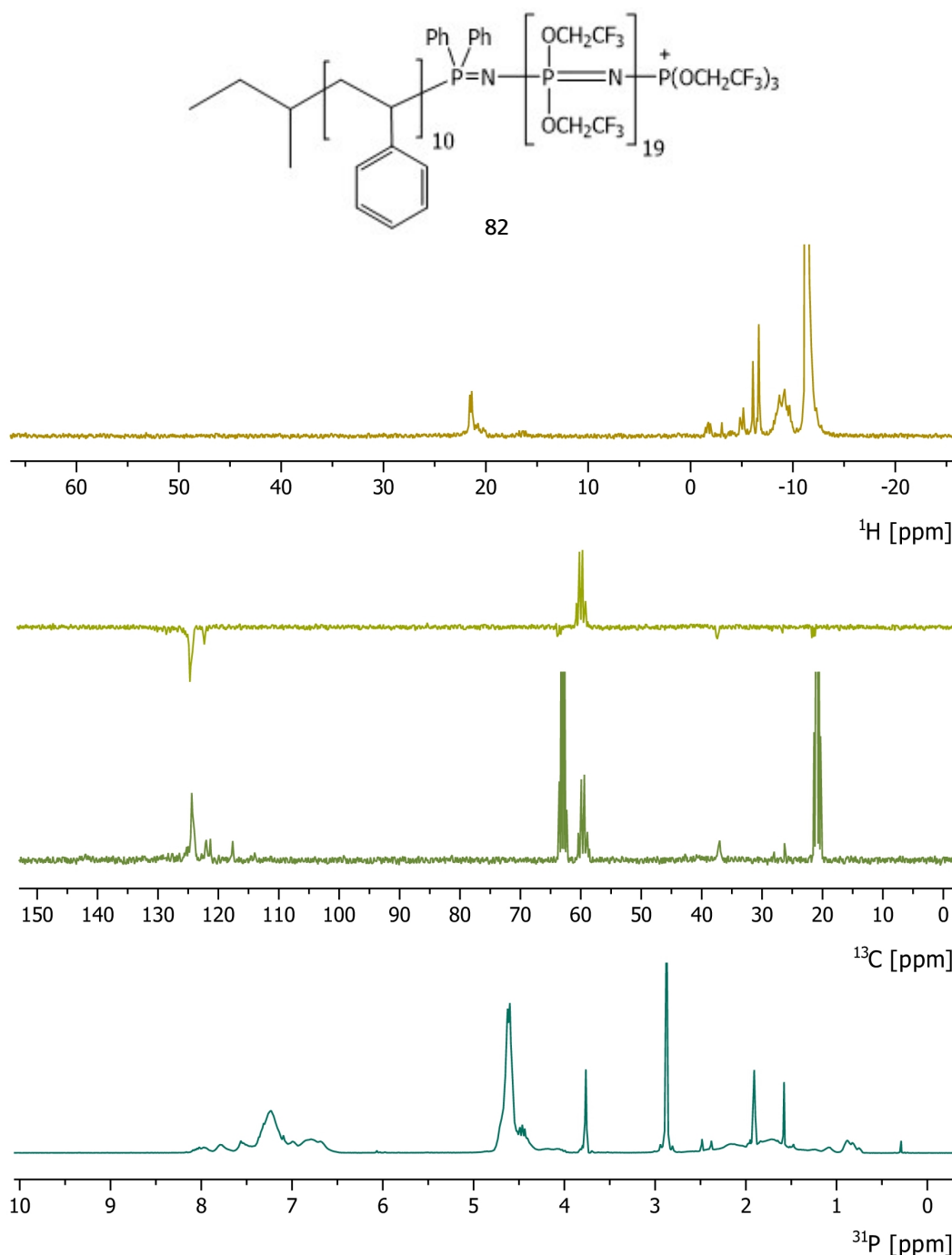


Abbildung 10.3.: NMR-Spektren der Synthese des Polystyrol-Poly(bis(trifluorethoxy)phosphazen)-Blockcopolymeren 82. Die beiden Blöcke sind über eine Phosphin-Endgruppe am Polystyrol-Block miteinander verbunden. Im ^1H -NMR sind im aromatischen Bereich sowohl die Phenylgruppen des PS-Blocks, als auch die phenylischen Gruppen der verbindenden Phosphineinheit sowie der $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}$ -Endgruppe zu finden. Die $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ -Substituenten zeigen für die CH_2 -Gruppen ein Multiplett zwischen 4.2 und 4.6 ppm, die CH - und CH_2 -Gruppen im PS-Rückgrat sowie die *sec*-Butyl-Gruppe erscheinen als breites Multiplett zwischen 0.5 und 2.2 ppm. Das ^{13}C -NMR zeigt ein vergleichbares Bild. Im aromatischen Bereich liegen hier zusätzlich die CF_3 -Gruppen der Trifluorethoxy-Substituenten als Quartett vor, werden jedoch durch die Phenylgruppen überdeckt. Im ^{31}P -NMR zeigt sich ein typisches Bild für ein sehr kurzketziges TFEP, in dem nicht nur die ketteninneren Glieder bei -7 ppm, sondern auch die Randglieder sichtbar sind.

Teil VII.

Bestimmung der Molekulargewichte, des Polyelektrolyt- und des Säure-Base-Verhaltens



11 Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC und Viskosimetrie

Charakteristisches Merkmal aller Makromoleküle ist ihr polymerer Aufbau aus vielen einzelnen Monomerbausteinen. Die Strukturen, die sich aus der Verknüpfung der einzelnen Bausteine ergeben, können sehr stark differieren und bewegen sich zwischen linearen, verzweigten oder sogar vernetzten Polymeren. Neben der Struktur und der chemischen Zusammensetzung bedingt die *Gesamtgröße* – in der Regel ausgedrückt über das Molekulargewicht – eines solchen Makromoleküls dessen makroskopische Eigenschaften. Viele der gängigen Analysemethoden für Polymere bieten direkte oder indirekte Zugänge hierzu, sei es über kolligative Eigenschaften, viskoses Verhalten oder Streueffekte und Diffusion.

Die einfachste Möglichkeit, ein Polymer zu beschreiben, besteht über den Polymerisationsgrad DP . Dieser gibt die in einem Molekül enthaltene Anzahl an Monomereinheiten wieder.

$$DP = \frac{M_{\text{Polymer}}}{M_{\text{Monomer}}} \quad (11.1)$$

(M_{Polymer} : Molekulargewicht des Polymeren und M_{Monomer} : Molekulargewicht der Monomereinheit)

Bedingt durch die verwendeten Polymerisationsmethoden, die die Gleichmäßigkeit des Wachstums steuern, bestehen Polymere normalerweise aus Makromolekülen verschiedener Polymerisationsgrade und besitzen somit auch verschieden stark ausgeprägte Molekulargewichtsverteilungen.

Die Methoden der Polymeranalytik sprechen auf diese Verteilungen in differenzierter Weise an, einige wie etwa die Osmometrie zeigen eine Abhängigkeit von der Zahl der Teilchen und legen so eine Mittelung des Molekulargewichtes auf die *Anzahl* der Makromoleküle eines bestimmten Polymerisationsgrades nahe.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^k n_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^k n_i} = \sum_{i=1}^k x_i M_i \quad (11.2)$$

(n_i : Stoffmenge, M_i : Molekulargewicht und x_i : Stoffmengenanteil der einzelnen Fraktionen)

x_i ist dabei definiert als

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \text{ und } \sum_{i=1}^k x_i = 1. \quad (11.3)$$

Auch die Anwendung der ^{31}P -NMR-Spektroskopie lässt Rückschlüsse auf das zahlenmittlere Molekulargewicht \bar{M}_n zu (siehe Abb.4.1 auf Seite 42). Die NMR-Spektren kurzer Oligomere zeigen ein symmetrisches Bild des molekularen Aufbaus der Phosphazene und eine starke Differenzierung zwischen inneren und äußeren Phosphoratomen mit einem deutlichen Aufspaltungsmuster. Mit zunehmender Kettenlänge werden die Signale der Endgruppen inklusive der PCl_6^- -Gegenionen schwächer, bis sie bei einem Polymerisationsgrad DP von etwa 100 ganz im Untergrund verschwinden. Die chemischen Verschiebungen aller inneren Phosphoratome zeigen zeitgleich eine zunehmend stärkere Äquivalenz. Ab einem DP von etwa 300 sind die ^{31}P -NMR-Spektren kaum noch zu unterscheiden. Aus der Form sowie der Lage der Signale ist es somit möglich, eine ungefähre Größenordnung des Molekulargewichtes abzuschätzen.

Andere Methoden wie die Lichtstreuung oder Experimente an der Ultrazentrifuge korrespondieren mit den Masseanteilen der Polymerfraktionen, woraus sich das massengemittelte Molekulargewicht \bar{M}_w ergibt.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^k m_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^k m_i} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i \cdot M_i^2}{\sum_{i=1}^k n_i \cdot M_i} = \sum_{i=1}^k w_i M_i \quad (11.4)$$

(m_i : Masse, M_i : Molekulargewicht und w_i : Massenanteil der einzelnen Fraktionen)

m_i und w_i sind definiert als

$$m_i = n_i \cdot M_i, \quad w_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^k m_i} \text{ und } \sum_{i=1}^k w_i = 1. \quad (11.5)$$

11.1 Gel-Permeations-Chromatographie GPC

Die Standardmethode zur Untersuchung von Polymeren hinsichtlich ihre Molekulargewichtsverteilung ist die Gelpermeationschromatographie GPC. Diese bildet direkt die Molekulargewichtsverteilung der Probe ab, aus der die gemittelten Molekulargewichte \overline{M}_n und \overline{M}_w bestimmt werden können. Die GPC stellt dabei eine relative Methode dar, die Zuordnung der Molekulargewichte zu den Messdaten erfolgt über eine Kalibration gegen engverteilte Polymerstandards, die im Idealfall monodisperse Fraktionen des gleichen Polymermaterials sind.

Das einfachste Messsystem besteht aus einer Chromatographiesäule (oder einem Säulensatz) mit definierten und unterschiedlichen Porengrößen.^{194,195} Eine Polymerprobe in einem Eluenten wird aufgegeben und durchfließt die Säule. Am Säulende werden die Elutionsvolumina und die entsprechenden Polymerkonzentrationen über Brechungsindex-(RI) oder UV-Detektoren bestimmt, die Konzentration c kann als Funktion des Elutionsvolumens V_e aufgetragen werden (siehe Abb. 11.1). Im gleichen System – gleiche Chromatographiesäule, gleicher Eluent – erfolgte zuvor die Vermessung monodisperser Polymerstandards mit bekannten Molekulargewichten. Durch die logarithmische Auftragung der Molekulargewichte der Polymerstandards gegen das Elutionsvolumen kann die Kalibrationskurve erhalten werden. Die Kombination von Chromatogramm und Kalibrationskurve ergibt die Molekulargewichtsverteilung.

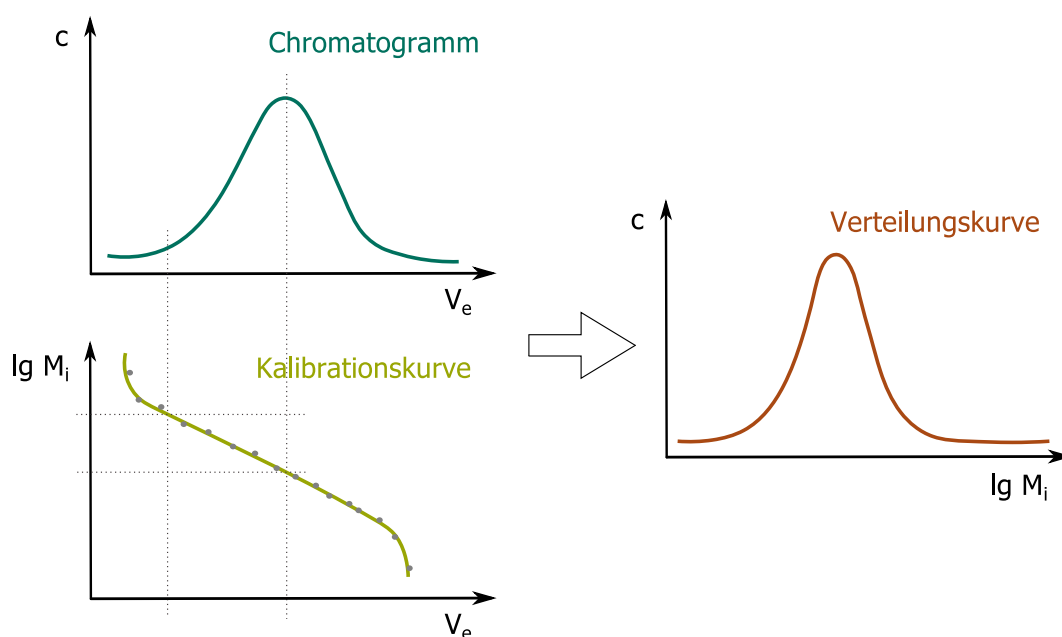


Abbildung 11.1.: Aus der Elution der zu untersuchenden Polymerprobe wird deren Chromatogramm erhalten, aus der über die Kalibrationskurve aus Polymerstandards der gleichen Polymersorte die Molekulargewichtsverteilung abgeleitet werden kann.^{194,196}

In der Laborpraxis wird nicht für jede Polymersorte eine eigene Kalibration vorgenommen, sondern gegen Polystyrol als Standard vermessen. Säulenmatrix, Eluent und Probe stehen dabei in wechselseitiger Abhängigkeit, die beispielsweise in einem Dreiecksdiagramm wie in Abb. 11.2 dargestellt werden kann. Für Polystyrol als Polymer und THF als Eluent werden Chromatographiesäulen aus einer verzweigten und vernetzten Polystyrolmatrix eingesetzt, alle drei sind über ein gleichseitiges Dreieck innerhalb des Diagramms miteinander verbunden. Polymere, die eine ähnliche Polarität aufweisen wie Polystyrol können ebenfalls sehr gut mit diesem System vermessen werden. Die Analyse stellt sich komplexer dar, je stärker sich die Polarität des zu untersuchenden Polymers von jener des Polystyrols unterscheidet.

Die Trennungsgrundlage der GPC, die Trennung nach dem hydrodynamischen Volumen, kann – im Idealfall – als rein Entropie-basiert aufgefasst werden und ergibt sich aus der diffusionskontrollierten Verteilung der im Eluenten (der mobilen Phase) gelösten Polymermoleküle in den Zwischenräumen der Gelpartikel der Säulenmatrix und dem Lösungsmittel in den von der Matrix gebildeten Poren (der stationären Phase).^{194,195} Kleine Polymermoleküle können in die Poren eindringen, große umfließen sie einfach. Die Matrix hat dabei – im Idealfall – keinen Einfluss auf die Trennung, sie stellt lediglich den begrenzenden Faktor der Poren dar. Die Untersuchung der Eigenschaften von Polyphosphazenen in Lösung zeigte, dass für diese Polymere so gut wie nie von einem Idealverhalten ausgegangen werden kann.^{197,198} MARIA PILAR TARAZONA etwa berichtete 1994, dass das Lösungsverhalten der Polyphosphazene schwierig zu bestimmen und bisher nur schlecht verstanden sei, was auch mit der Bildung intermolekularer Aggregate zusammen hänge.¹⁹⁹ Nach E. SAIZ²⁰⁰ behindere das ungewöhnliche Verhalten von Polyphosphazenen in Lösung die Analyse per GPC. Dies führte er nicht nur auf die Adsorption von Polymermaterial auf die Säulenmatrix,²⁰¹ sondern auch auf Aggregationseffek-

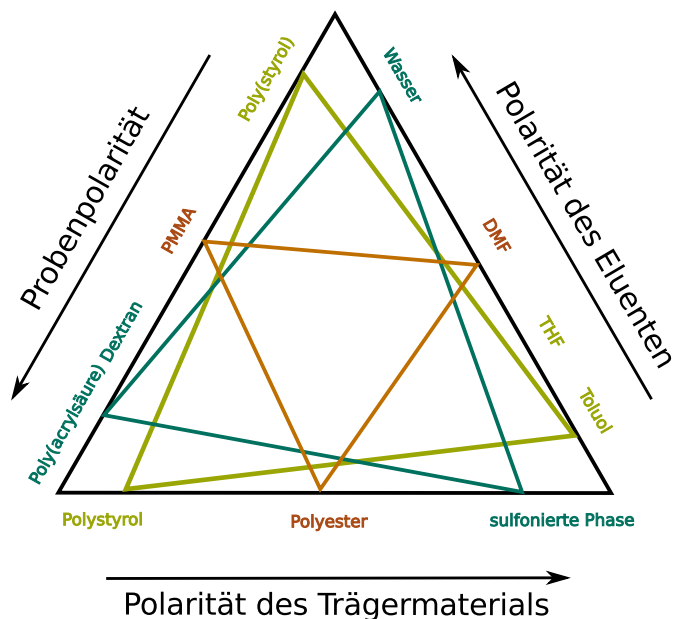


Abbildung 11.2.: GPC-Dreieck nach und mit freundlicher Genehmigung von PSS.¹⁹⁵ Passende Kombinationen aus Probenpolarität, Polarität der mobilen Phase und Säulenmaterial sind durch gleichseitige Dreiecke verbunden. Ausgehend von der bekannten Probenpolarität sowie der Polarität der mobilen Phase kann so das passende Säulenmaterial ermittelt werden.

te zurück, die für Fluoralkoxy-substituierte Polyphosphazene sogar besonders ausgeprägt seien. Durch die Zugabe von quartären Ammoniumsalzen, etwa NBu_4Br , könnten sowohl die Adsorption auf der Matrix, als auch die Assoziation mehrerer Polymermoleküle untereinander verhindert werden, so dass eine „normale“ Analysierbarkeit resultiere. Darüber hinaus beschrieb er für die hochmolekularen, thermisch gewonnenen Polyphosphazene einen Einfluss des sehr hohen Molekulargewichtes auf die Analyse und auch das Auftreten von Isorefraktivitäten mit dem verwendeten Eluenten.

Unabhängig davon sind die Messergebnisse der GPC ganz allgemein von den hydrodynamischen Bedingungen des untersuchten Polymers in Lösung abhängig. Die sichersten Ergebnisse können für die Messung gegen PS-Standards für den Fall erhalten werden, dass diese Bedingungen jenen von PS im verwendeten Lösungsmittel am ähnlichsten sind. Bei deutlichen Abweichungen der Polymereigenschaften sind auch ebensolche Abweichungen in den hydrodynamischen Volumina und dementsprechend den erhaltenen mittleren Molekulargewichten sicher. Auch innerhalb der Gruppe der Polyphosphazene sind große Differenzen zu erwarten: die flexiblen Oligoethoxy-substituierten Polyphosphazene MEEP 50 und MEP 49 verhalten sich beispielsweise völlig anders als das Trifluorethoxysubstituierte TFEP 48 oder das Phenethoxyderivatisierte PhEP 52.

Vor diesem Hintergrund ergibt sich, dass die GPC-Analyse von Polyphosphazen über Konzentrationsdetektoren und durch Kalibration gegen PS in THF durch Zusatz von NBu_4Br möglich ist, die Ergebnisse jedoch nicht die tatsächlichen Molekulargewichte wiedergeben. Erhalten werden vielmehr die Molekulargewichte, die Polystyrole mit dem identischen hydrodynamischen Volumen aufweisen würden.

Für die Bestimmung der Molekulargewichte in dieser Arbeit ergeben sich nun mehrere Möglichkeiten. Die ersten beiden werden nur der Vollständigkeit genannt, da weder ein Lichtstreuendetektor, noch ein Viskositätsdetektor zur Verfügung stehen.

- Die direkte Bestimmung der Molekulargewichte der einzelnen eluierenden Fraktionen ohne die vorherige Aufnahme einer Kalibrationskurve wäre über die Verwendung eines Konzentrationsdetektors in Kombination mit einem Lichtstreuendetektor möglich. Die Auswertung erfolgt durch doppelte Extrapolation in der Auftragung nach Zimm.
- Die Verwendung eines GPC-Systems, das neben einem Konzentrationsdetektor auch einen Viskositätsdetektor beinhaltet, erlaubt die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung über die universelle Kalibration. Aus der Viskosität der Polymerfraktionen können die intrinsischen Viskositäten $[\eta]$ bestimmt werden. Die Vermessung monodisperser Standards und die logarithmische Auftragung der entsprechenden $[\eta] \cdot M$ gegen die Elutionsvolumina V_e führt zur universell geltenden Kalibrationskurve, durch die anschließend die Bestimmung von Molekulargewichtsverteilungen anderer Polymerarten möglich ist.

- Das vorhandene System könnte mit monodispersen Polyphosphazen-Standards mit bekannten Molekulargewichten kalibriert werden. Da die verschiedenen unterschiedlich substituierten Polyphosphazene in Lösung unterschiedliche Eigenschaften zeigen, wäre genau genommen für jede diese Polymerarten eine eigene Kalibration notwendig. Solche Standards sind allerdings nicht verfügbar.
- Der gewählte Ansatz besteht darin, grundsätzlich die Messung in THF|NBu₄Br gegen PS-Standards durchzuführen. Hierfür werden im Folgenden die Bedingungen gezielt variiert, um die Einflüsse des Salzgehaltes, dessen Konzentration sowie der Konzentration an Polymer zu bestimmen. Darüber hinaus wird untersucht, welchen Einfluss die verschiedenen Substitutionsmuster besitzen und welche Möglichkeiten bestehen, die Detektierbarkeit über den Brechungsindex oder die UV-Aktivität der Polymere zu beeinflussen.

11.1.1 Experimente

In den folgenden Experimenten sollen verschiedene Parameter variiert und deren Auswirkungen beobachtet werden. Dies sind neben der Variation des Lösungsmittels (reines THF sowie THF-Lösungen mit zwei unterschiedlichen Gehalten an NBu₄Br), die Konzentration der zu untersuchenden Polymere, die Substitutionsmuster der Polymere sowie die Variation der eingesetzten Molekulargewichte.

Variation von Polymerkonzentration und Salzgehalt für MEP, MEEP und PhEOP

In Tabelle 11.1 sind die Ergebnisse der GPC-Untersuchungen für drei verschiedene Polyphosphazene aufgeführt. Neben den Oligoethoxysubstituierten Polymeren MEEP 50 und MEP 49 wurde auch das Phenethoxysubstituierte Polyphosphazen PhEOP 52 untersucht. Die Polymere 1 (MEEP 50) und 2 (MEP 49) wurden beide aus einem Precursorpolymer PDPC 3 mit 700 Wiederholungseinheiten erhalten, das mittels PCl₅-initiiert Polymerisation des Monomeren Cl₃P=N–SiMe₃ 2 dargestellt wurde. Polymere 3 und 4 sind identisch mit 1 und 2, besitzen beide jedoch zusätzlich eine beidseitige Endfunktionalisierung mit Ph₃P=N. Das *theoretische* Molekulargewicht erhöht sich damit um etwa 500 g mol⁻¹. Polymer 5, auch ein MEEP 50, ist mit 100 Wiederholungseinheiten deutlich kürzer und auch makroskopisch leichtflüssiger. Polymer 6 besitzt wie 1-4 ebenfalls etwa 700 WE, ist ein Feststoff und bedingt durch die Phenoxysubstituenten das einzige UV-aktive Polyphosphazen. MEEP und MEP sind nur über das Brechungsindexinkrement detektierbar.

Die Messungen erfolgen bei Polymerkonzentrationen von 5 bzw. 10 mg ml⁻¹, die Salzkonzentration im Eluenten wird zwischen 0.0, 0.1 und 1.0 Gew.% NBu₄Br variiert. Bei der Betrachtung der erhaltenen Ergebnisse wird deutlich, dass sowohl die Variation des Fremdsalzgehaltes bei gleichbleibender Polymerkonzentration als auch die Variation der Polymerkonzentration bei gleichbleibendem Fremdsalzgehalt einen entscheidenden Einfluss auf die „gemessenen“ mittleren Molekulargewichte aufweisen. Es gilt: c(Polymer)↑: \overline{M} ↓, PDI↑ und c(NBu₄Br)↑: \overline{M} ↓, PDI↓. Die höchsten Molekulargewichte können in reinem THF, die niedrigsten bei der höchsten Salz- und Polymerkonzentration ermittelt werden. Auffallend ist weiterhin, dass die niedrigsten Polydispersitäten bei 5 mg ml⁻¹ sowie einer Salzkonzentration im Eluent von 0.1 Gew.% gemessen werden können.

Diese Beobachtung bestätigt sich auch in den entsprechenden Graphen, die in Abb. 11.3 sowie Abb. 11.4 zu sehen sind. Trotz der Differenzen in Bezug auf die Ansprechbarkeit zeigen sich für MEP 49 und PhEOP 52 nahezu identische Ergebnisse. Bei einer Polymerkonzentration von 5 mg ml⁻¹ werden in reinem THF sehr breite, aber auch sehr hochmolekulare Verteilungen erhalten. Mit steigender Salzkonzentration sinken die mittleren Molekulargewichte und liegen immer deutlicher unterhalb der theoretischen Werte. Die Breite der Verteilungen, über den PDI ausgedrückt, sind für die niedrigere Salzkonzentration von 0.1 Gew.% NBu₄Br in THF mit Werten um 1.1 ideal. Auch in der Literatur wird bei dieser Salzkonzentration gemessen.¹⁰⁶ Entsprechend den Beobachtungen von TARAZONA und SAIZ^{199,200} kann davon ausgegangen werden, dass die in THF erhaltenen breiten Verteilungen auf die Bildung von Assoziaten zurückzuführen sind. Ein zu hoher Salzgehalt bewirkt hingegen vermutlich eine Kontraktion der Makromoleküle. Bei der Betrachtung der erhaltenen Daten wird jedoch auch klar, dass die gemessenen Molekulargewichtsverteilungen etwa um den Faktor 10 zu niedrig ausfallen. Unter den verwendeten Bedingungen werden nicht die exakten Molekulargewichte von MEP oder PhEOP bestimmt, sondern *die* Molekulargewichtsverteilungen, die Polystyrol mit diesen hydrodynamischen Volumina besäße. Vergleicht man die drei Polymere PS, PhEOP und MEP miteinander, so zeigt sich in dieser Reihenfolge eine abnehmende und strukturbedingte Steifigkeit der Polymerketten, besonders deutlich zwischen PS und PhEOP. Die beiden Polyphosphazene sind in wesentlich stärkerem Maße fähig, in Lösung Knäuelstrukturen auszubilden und können so bei identischem Molekulargewicht kleinere Knäuel formen. Hinzu kommt noch ein anderer Faktor: Betrachtet man drei Vertreter dieser Polymere mit je einem $\overline{M}_{n,theo}$ von 50 000 g mol⁻¹, dann besitzt PS etwa 480 Wiederholungseinheiten, MEP nur etwa die Hälfte, nämlich 256 Wiederholungseinheiten und PhEOP sogar fast nur ein Drittel mit 174 Wiederholungseinheiten. Die Ketten sind also bei besserer Knäuelung auch schon wesentlich kürzer.

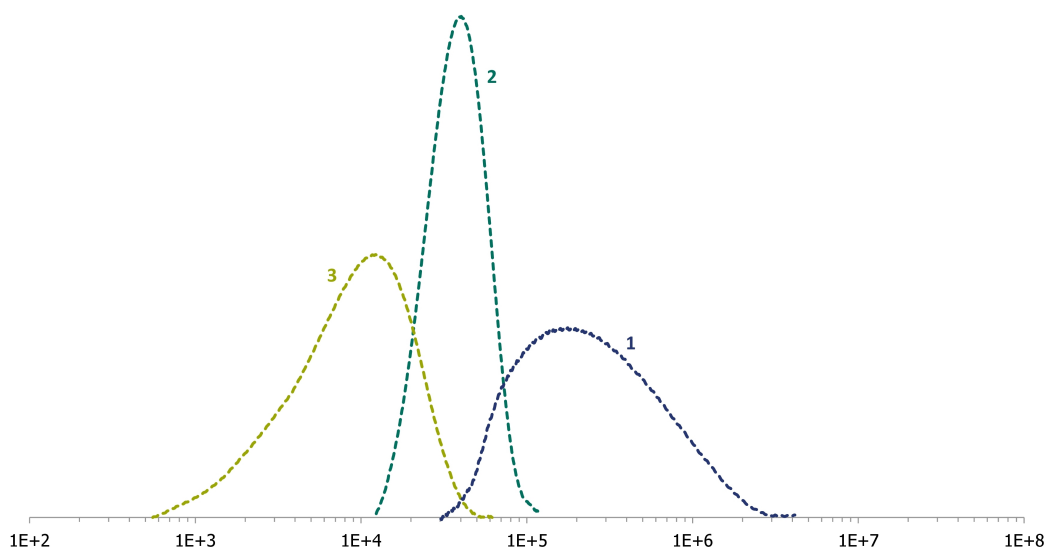


Abbildung 11.3.: MEP₇₀₀ 49 ($\overline{M}_{n,theo} = 1.4 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$): Einfluss der Salzkonzentration auf die erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen. (1) Messung in reinem THF, (2) Messung in THF mit 0.1 Gew.% NBu₄Br, (3) Messung in THF mit 1.0 Gew.% NBu₄Br. $c(\text{Polymer}) = 5 \text{ mg ml}^{-1}$. MEP 49 ist nur über den Brechungsindex detektierbar.

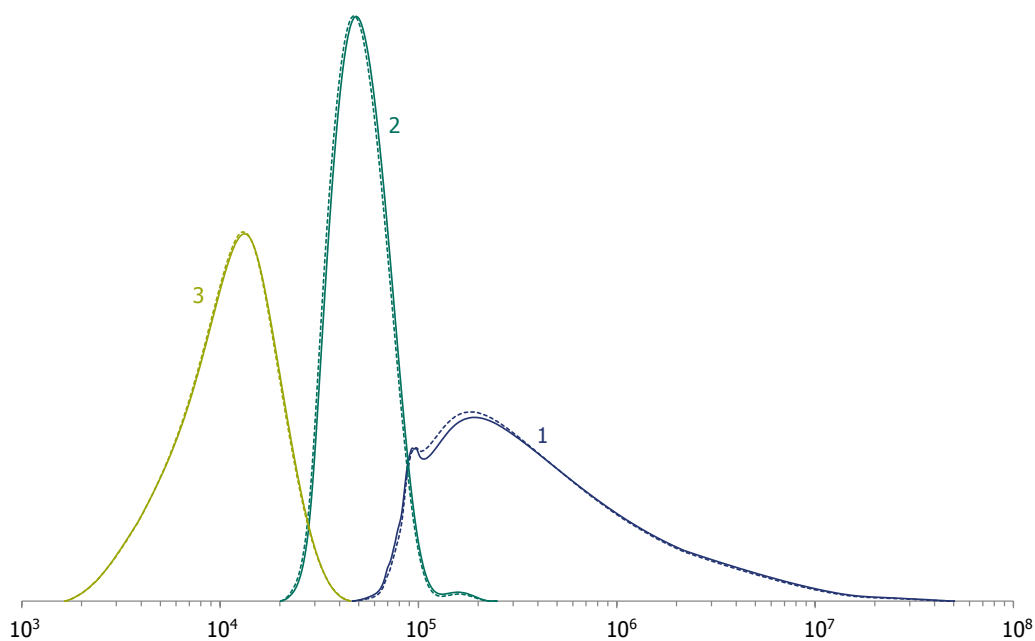


Abbildung 11.4.: PHEOP₇₀₀ 52 ($\overline{M}_{n,theo} = 2 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$): Einfluss der Salzkonzentration auf die erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen. (1) Messung in reinem THF, (2) Messung in THF mit 0.1 Gew.% NBu₄Br, (3) Messung in THF mit 1.0 Gew.% NBu₄Br. $c(\text{Polymer}) = 5 \text{ mg ml}^{-1}$. PhEOP 52 besitzt aromatische Gruppen und ist daher sowohl über den Brechungsindex (gestrichelte Linie), als auch über die UV-Aktivität (durchgezogene Linie) detektierbar.

Tabelle 11.1.: GPC-Untersuchungen verschiedener Poly(bis(oligoethoxyphosphazene) sowie eines Poly(bis(phenethoxy)phosphazens). Die Tabelle zeigt den Vergleich verschiedener Eluentzusammensetzungen sowie verschiedener Polymerkonzentrationen. Die Ergebnisse sind als $\frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_w}$ (PDI) notiert. $\overline{M}_{n,theo}$, \overline{M}_n und \overline{M}_w in g mol^{-1}

Polymer _{DP} $\overline{M}_{n,theo}$		THF 5 mg ml ⁻¹	THF 0.1 Gew% NBu ₄ Br 5 mg ml ⁻¹ 10 mg ml ⁻¹		THF 1.0 Gew% NBu ₄ Br 5 mg ml ⁻¹ 10 mg ml ⁻¹	
1	MEEP ₇₀₀ 198 000	101 400 213 000 (2.1)	49 700 53 900 (1.08)	14 700 23 800 (1.61)		8400 11 500 (1.37)
2	MEP ₇₀₀ 137 000	321 200 548 400 (1.7)	52 900 60 900 (1.15)	15 900 43 500 (2.73)		14 200 23 400 (1.64)
3	MEEP ₇₀₀ 199 000	157 000 321 000 (2.05)		23 000 27 000 (1.18)	2500 6200 (2.47)	
4	MEP ₇₀₀ 138 000	172 000 472 000 (2.75)	34 000 40 000 (1.15)		5700 11 000 (1.94)	
5	MEEP ₁₀₀ 28 000	287 000 410 000 (1.43)	27 000 29 000 (1.07)		14 500 15 900 (1.09)	
6	PhEOP ₃₅₀ 208 000	250 700 967 400 (3.86)	47 900 52 700 (1.10)		9000 12 400 (1.37)	

Am Beispiel des fluorierten Polyphosphazens TFEP 48 wurde die Abhängigkeit der erhaltenen Ergebnisse von der Polymerisationsmethode untersucht. Über die thermische Polymerisation können Polymere mit PDIs größer 2000 erhalten werden, die PCl_5 -initiierte Polymerisation von $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ erlaubt eine feinere Einstellung zwischen einigen wenigen bis zu etwa 1000 Wiederholungseinheiten. Acht verschiedene Polymere wurden untersucht: Proben 1 bis 3 wurden thermisch polymerisiert, die Polymere 4 bis 8 durch Polymerisation mit PCl_5 . Die Proben 5-8 waren zudem mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-$ endfunktionalisiert. Nahezu alle Messungen wurden in einer 0.1 Gew.-%igen Lösung von NBu_4Br in THF bei Polymerkonzentrationen von 5 mg ml^{-1} durchgeführt, einige wenige niedermolekulare auch mit Konzentrationen von 10 mg ml^{-1} , Messungen in reinem THF waren nicht auswertbar. Zur Detektion wurde ein RI-Sensor verwendet.

Aus den Ergebnissen der GPC-Messungen der drei thermisch gewonnen Proben wird die geringe Reproduzierbarkeit der Polymerisationsmethode deutlich. Die Ergebnisse variieren in Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer und den dabei verwendeten Bedingungen – vor allem Aufheizrate, Durchmischung und eingesetzte Menge an Trimer und ggf. Zusätze. In der Regel werden hierbei Polymere mit Molekulargewichten zwischen 10^6 und 10^7 g mol^{-1} erhalten, mit Zusätzen auch bis 10^8 g mol^{-1} . Auffällig bei diesen Proben ist, dass die erhaltenen Verteilungen umso breiter werden, je höhermolekular sie sind. Diese Verbreiterung könnte auf einsetzende Vernetzungsreaktionen zurückzuführen sein, die bei hohen Umsätzen zu erwarten sind (siehe auch Abschnitt 4.1 auf Seite 41). Auch bei den ionisch gewonnenen Polymeren zeichnet sich eine identische Abhängigkeit der Verteilungsbreite vom Molekulargewicht ab, die in Bezug auf Polydispersitäten größer als 700 auch literaturbekannt ist¹¹⁸ (siehe Abschnitt 4.2 auf Seite 46). Unklar ist der Hintergrund der sich abzeichnenden Bimodalität für die Proben 4, 5 und 7.

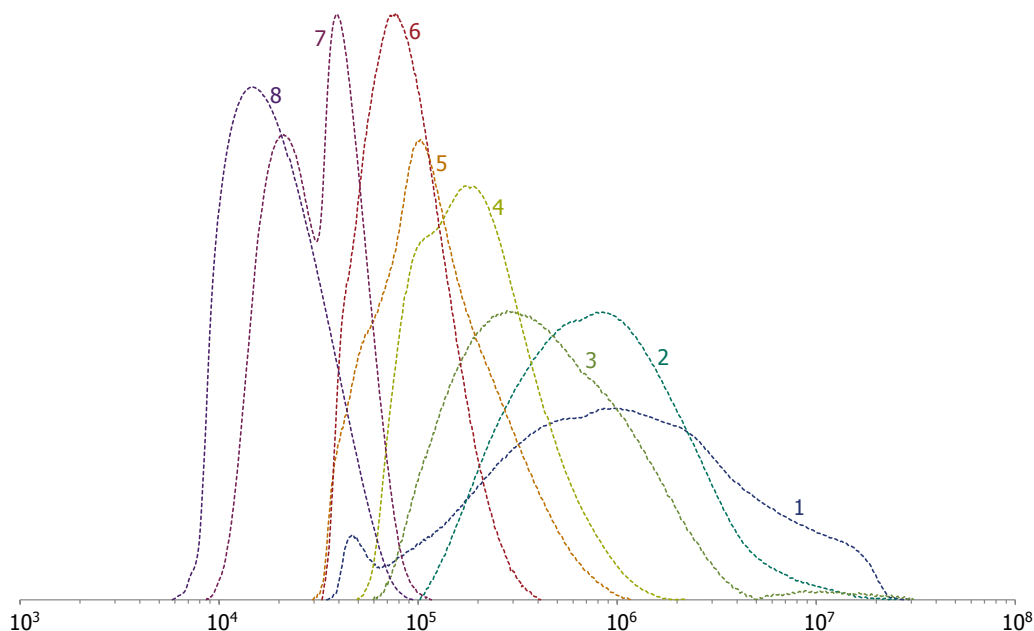


Abbildung 11.5.: Bei gleicher Polymer- und Salzkonzentration ist eine Abstufung der erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen von den zugrunde gelegten Synthesebedingungen zu beobachten. Für die thermisch polymerisierten $[(\text{TfEO})_2\text{PN}]_n$ -Polymere 48 (1) bis (3) werden breite Verteilungen erhalten. Die über die PCl_5 -initiierte Polymerisation von $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 2 gewonnenen Polymere mit verschiedenen $\overline{M}_{n,\text{theo}}$ zeigen mit abnehmendem Polymerisationsgrad zunehmend schmalere Verteilungen. Alle Proben wurden bei einer Polymerkonzentration von 5 mg ml^{-1} in einer 0.1 Gew.-%igen Lösung von NBu_4Br in THF vermessen, die Detektierbarkeit ist über den RI-Detektor gegeben.

Tabelle 11.2.: Übersicht der GPC-Messungen von $[\text{TFEO}_2\text{PN}]_n$ in einer 0.1 Gew.-%igen THF-NBu₄Br-Salzlösung. Messungen in reinem THF sind nicht auswertbar. Die Polymere **1** bis **3** wurden thermisch polymerisiert. Aus den Ergebnissen der GPC-Messungen wird deutlich, wie wenig reproduzierbar die Synthesebedingungen sind. In der Regel entstehen bei der thermischen Polymerisation Polymere mit Molekulargewichten zwischen 10^6 und 10^7 g mol^{-1} . Hiervon verschieden sind die Polymeren **4** bis **8**, die durch Polymerisation mit PCl_5 synthetisiert wurden. **5–8** tragen zusätzlich Endfunktionalisierungen mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-$. Alle Ergebnisse sind als $\frac{M_n}{M_w}$ (PDI) notiert. \overline{M}_n , \overline{M}_w und $\overline{M}_{n,\text{theo}}$ in g mol^{-1} .

	Polymer _{DP} $\overline{M}_{n,\text{theo}}$	THF 0.1 Gew.% NBu ₄ Br	
		5 mg ml ⁻¹	10 mg ml ⁻¹
1	$[\text{TFEO}_2\text{PN}]_{>2000}$ >500 000	616 700 1 629 000 (2.64)	
2	$[\text{TFEO}_2\text{PN}]_{>2000}$ >500 000	543 000 1 279 000 (2.34)	nicht auswertbar
3	$[\text{TFEO}_2\text{PN}]_{>2000}$ >500 000	294 400 608 200 (2.07)	
4	$[\text{TFEO}_2\text{PN}]_{700}$ 170 000	164 700 244 100 (1.48)	kein Signal
5	$[\text{TFEO}_2\text{PN}]_{350}$ 85 000	101 300 159 000 (1.57)	
6	$[\text{TFEO}_2\text{PN}]_{200}$ 50 000	80 000 96 500 (1.21)	
7	$[\text{TFEO}_2\text{PN}]_{40}$ 10 500	26 300 32 600 (1.24)	8300 8700 (1.04)
8	$[\text{TFEO}_2\text{PN}]_{20}$ 5500	17 200 21 700 (1.26)	5400 5600 (1.04)

11.1.2 Zusammenfassung

Für alle vermessenen Polyphosphazene – die oligoethersubstituierten MEP 49 und MEEP 50, das phenethoxy-substituierte PhEOP 52 sowie die trifluorethoxy-substituierten 48 mit den verschiedenen Molekulargewichten und Verteilungen – zeichneten sich für die Untersuchung per GPC Polymerkonzentrationen von 5 mg ml^{-1} in einer 0.1 Gew.%igen Lösung von NBu_4Br in THF als geeignetste Messbedingungen ab. Messungen in reinem THF führten entweder zu sehr breiten Verteilungen oder lieferten keine auswertbaren Ergebnisse. Allgemein ist allerdings festzuhalten, dass die Molekulargewichte, die aus den Messungen gegen Polystyrol-Standards erhalten wurden, bedingt durch die deutlichen Abweichungen der hydrodynamischen Eigenschaften der Polyphosphazene von jenen des Polystyrols zu niedrig ausfallen.

Darstellbar, wenn auch nur relativ und nicht absolut, ist allerdings die Abhängigkeit des Molekulargewichtes von der Polymerisationsmethode sowie von der Variation der Methodenparameter.

11.2 Kapillarviskosimetrie

Eine Alternative zur Gelpermeationschromatographie stellt die Anwendung der Viskosimetrie dar, sie ist jedoch wie diese eine relative Methode. Aus den erhaltenen Ergebnissen können nur dann absolute Werte für die Molekulargewichte ermittelt werden, wenn entweder wesentliche Parameter bekannt oder vorab Proben mit bekannten Molekulargewichten vermessen wurden.

11.2.1 Theoretische Grundlagen

Die Viskosimetrie spricht wie die GPC auf das hydrodynamische Verhalten der Polymere in Lösung an und liefert zunächst die intrinsische Viskosität $[\eta]$, die als Volumenanspruch eines einzelnen Polymermoleküls betrachtet werden kann. Sind die MARK-HOUWINK-Parameter eines Polymeren bekannt, so kann aus $[\eta]$ das viskositätsmittlere Molekulargewicht \overline{M}_{η} bestimmt werden.

$$\overline{M}_{\eta} = \left[\frac{\sum_{i=1}^k m_i \cdot M_i^a}{\sum_{i=1}^k m_i} \right]^{\frac{1}{a}} = \left[\frac{\sum_{i=1}^k n_i \cdot M_i^{1+a}}{\sum_{i=1}^k n_i \cdot M_i} \right]^{\frac{1}{a}} = \left[\sum_{i=1}^k w_i M_i^a \right]^{\frac{1}{a}} \quad (11.6)$$

(a entspricht dem Exponenten der KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung (Gl. 11.15, s. S. 163) und beschreibt den Zustand der Polymermoleküle in Lösung.)

Die Anwendung der Kapillarviskosimetrie als analytische Methode zur Untersuchung von Polymerlösungen geht auf die Beobachtung zurück, dass gelöste Polymere die Viskosität der Lösung im Vergleich zu der des Lösungsmittels erhöhen. Dieser Effekt ist abhängig von verschiedenen Faktoren, so etwa von der Konzentration, der Molekülstruktur (linear oder verzweigt), der Lösungsgüte oder dem Molekulargewicht, welches über dessen direkte Beziehung mit der Viskosität Ziel dieser Analysenmethode ist. Grundlage ist dabei stets die Referenzierung auf das verwendete Lösungsmittelsystem, da die relative Veränderung der Viskosität im Blickpunkt steht.

Experimentell werden hierzu die Durchlaufzeiten definierter Volumina von unterschiedlich konzentrierten Polymerlösungen durch eine Kapillare bestimmt, ebenso die des reinen Lösungsmittels. Die Durchlaufzeiten sind nach dem HAGEN-POISEUILLESCHEN-Gesetz direkt proportional zur Viskosität.

$$\eta = \frac{\Delta p \cdot \pi \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot V \cdot l} = K \cdot \rho \cdot t = K' \cdot t \quad (11.7)$$

(η : dynamische Viskosität, Δp : Druckdifferenz in der Kapillare, r : Kapillarenradius, t : Durchlaufzeit, V : Messvolumen, l : Länge der Kapillare, K, K' : Kapillarenkonstanten)

Aus den gemessenen Durchlaufzeiten der Polymerlösungen t_i sowie des reinen Lösungsmittels t_0 kann zunächst die relative Viskosität η_{rel} bestimmt werden.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_i}{\eta_0} = \frac{t_i}{t_0} \quad (11.8)$$

Interessant ist aber weniger das Verhältnis der Durchlaufzeiten, als vielmehr das Verhältnis der *Erhöhung* der Durchlaufzeit Δt bezogen auf die des reinen Lösungsmittels, die spezifische Viskosität η_{spez} .

$$\eta_{spez} = \frac{\Delta t}{t_0} = \frac{t_i - t_0}{t_0} = \eta_{rel} - 1 \quad (11.9)$$

Wird die spezifische Viskosität auf die Konzentration normiert, so ergibt sich die reduzierte spezifische Viskosität η_{red} .

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{spez}}{c} \quad (11.10)$$

Die eigentlich für die Beschreibung von Polymerlösungen bedeutende Größe, die mit Hilfe der Kapillarviskosimetrie bestimmt werden kann, ist der Staudingerindex $[\eta]$, auch intrinsische Viskosität genannt.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{spez}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} \quad (11.11)$$

Er kann als Volumenanspruch eines einzelnen Polymerknäuels in ideal verdünnter Lösung betrachtet werden und ist umgekehrt proportional zur Dichte eines solchen Knäuels. Für ein unbekanntes Polymer-Lösungsmittel-System kann er durch Erstellen einer Konzentrationsreihe und Extrapolation auf unendliche Verdünnung erhalten werden. Er besitzt die Einheit einer reziproken Konzentration. Im Allgemeinen wird die Konzentration in der Viskosimetrie in $m_{\text{Polymer}} \text{ pro } V_{\text{Lösungsmittel}}$ in g ml^{-1} angegeben.

Die Extrapolation erfolgt meist nach SCHULZ-BLASCHKE (Gl. 11.12), HUGGINS (Gl. 11.13) oder KRÄMER (Gl. 11.14).

$$\eta_{red} = [\eta] + [\eta] \cdot k_{SB} \cdot \eta_{spez} \quad (11.12)$$

$$\eta_{red} = [\eta] + [\eta]^2 \cdot k_H \cdot c \quad (11.13)$$

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta] + [\eta]^2 \cdot k_K \cdot c \quad (11.14)$$

(k_{SB} : Schulz-Blaschke-Koeffizient, k_H : Huggins-Koeffizient, k_K : Krämer-Koeffizient)

Über die KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung ist die intrinsische Viskosität $[\eta]$ mit dem viskositätsmittleren Molekulargewicht \overline{M}_{η} verknüpft.

$$[\eta] = K \cdot \overline{M}_{\eta}^a \quad (11.15)$$

K und a sind für das jeweils untersuchte System charakteristische Größen. Der Exponent a beschreibt den Zustand des Polymeren in Lösung. $a=0$ steht für ein unsolvatisiertes Polymer, das wie eine harte Kugel gleichmäßiger Dichte undurchspült im Lösungsmittel vorliegt, $a=1$ für das entgegengesetzte Extrem eines vollkommen gelösten kugelförmigen Knäuels ohne ausgeschlossenes Volumen. In der Realität bewegt sich a zwischen 0.5 und 0.8, wonach sich das Polymer in einem Zustand zwischen Theta- (undurchspültes Knäuel) und guten Lösungsbedingungen (teilweise durchspültes Knäuel, ausgeschlossenes Volumen) befindet. Nicht alle Polymere bilden jedoch Knäuel, unterhalb eines gewissen Molekulargewichtes etwa (in der Regel unterhalb 10^3 g mol^{-1}) ist dies strukturell nicht möglich. Weiterhin existieren Polymere, deren generelle Struktur derart steif ist, dass sie eher stäbchenartige Strukturen ausbilden,^{202–205} was mit Exponenten bis $a=2$ einhergeht. Für scheibchenförmige Moleküle existiert weiterhin die Möglichkeit, dass a mit $a=-1$ auch negative Werte annehmen kann.²⁰⁶ In all diesen Fällen ist a konstant. Eine Ausnahme bilden hier Polyelektrolyte, die in Verdünnungsreihen ein besonderes Verhalten zeigen: in wässriger Lösung ändern sie aufgrund der sich ändernden Ionenstärke der Lösung ihr Knäuelverhalten, was sich zwangsläufig in einer Änderung von a ausdrückt. Im Bereich hoher Konzentrationen liegen Polyelektrolyte als Knäuel vor, bei abnehmender Konzentration dissoziieren jedoch die Ladungszentren entlang der Kette und es kommt zu einer Versteifung bis hin zu einem stäbchenförmigen Äußeren mit Werten für a größer als 1.

11.2.2 Das Messverfahren

Zur Bestimmung der Viskosität über die Durchlaufzeiten existieren sowohl verschiedene Viskosimeterbauarten als auch verschiedene Messmethoden. Bekannte Polymere, für die die MARK-Houwink-Parameter sowie $[\eta]$ bereits bestimmt wurden, lassen sich über Einpunkt-Messungen untersuchen. Für unbekannte Proben hingegen empfiehlt sich die Aufnahme von Verdünnungsreihen, um mit den oben angegebenen Extrapolationsmethoden $[\eta]$ zu ermitteln.

Sämtliche in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurden an UBBELOHDE-Verdünnungviskosimetern durchgeführt, die durch zwei entscheidende Besonderheiten von großem Vorteil sind. In diesen Viskosimetern können die für eine Messung notwendigen Verdünnungsreihen dank des großen Reservoirs direkt im Gerät durchgeführt werden, zudem sind die einzelnen Durchläufe – bedingt durch den integrierten Druckausgleich – unabhängig vom Gegendruck der eingefüllten Probenmenge, wie dies etwa bei OSTWALD-Viskosimetern der Fall ist.

Die Standardmethode zur Aufstellung von Konzentrationsreihen in Ubbelohde-Verdünnungviskosimetern besteht darin, durch sukzessives Verdünnen im Viskosimeter von der höchsten zur niedrigsten Konzentration zu messen. In der Regel wird hier innerhalb einer Größenordnung für die Konzentration und relativen Viskositäten η_{rel} zwischen 1.2 und 2.5 gemessen.²⁰⁷ Die Einstellung dieser η_{rel} ist durch die Wahl einer geeigneten Kapillare mit einem bestimmten Radius möglich. Diese Messmethode eignet sich sehr gut, um „Standardpolymere“ wie Polystyrol oder Polyethylen unter unkritischen Bedingungen zu untersuchen, Polystyrol beispielsweise wird auf diese Weise in Toluol im Bereich zwischen 10^{-2} und $10^{-3} \text{ g ml}^{-1}$ vermessen.²⁰⁸

Auch in dieser Arbeit wurden die ersten Messreihen durch sukzessives Verdünnen aufgenommen. Es zeigte sich jedoch, dass es notwendig war, mehr als eine Größenordnung für den Konzentrationsbereich abzudecken. Zur Vermessung dieses

großen Bereiches ist es notwendig, zwischendurch definierte Mengen aus dem Viskosimeter zu entnehmen und weiter zu verdünnen. Diese Vorgehensweise führte allerdings zu deutlichen Sprüngen in den Durchlaufzeiten. Die Umkehrung des Messprinzips, die Aufnahme der Verdünnungsreihe durch Aufkonzentrieren, erwies sich als besser geeignet. Hierbei wird zunächst reines Lösungsmittel als Referenz vermessen, welches als Basis für die Verdünnungsreihe im Viskosimeter verbleibt. Die einzelnen Konzentrationen der Polymerlösungen werden im Reservoir durch die Zugabe konzentrierterer Lösungen eingestellt. Diese Methode ist in dem hier betrachteten Konzentrationsintervall, das sich über 3–4 Größenordnungen erstreckt, deutlich adäquater, da sie für das apparative System weniger abrupte Änderungen bedeutet. Die Konzentrationen variierten zwischen 10^{-1} und $10^{-5} \text{ g ml}^{-1}$, die resultierenden relativen Viskositäten η_{rel} liegen deutlich unter 1.1. Messungen unter diesen Bedingungen unterliegen einer stärkeren Fehlereinwirkung, als in dem in der Literatur²⁰⁷ empfohlenen Bereich für η_{rel} zwischen 1.2 und 2.5. Für eine sinnvolle Auswertung der unter diesen sensiblen Bedingungen erhaltenen Messdaten ist es nötig, auf verschiedene, im folgenden näher beschriebene Dinge besonders zu achten.

Stationarität bei gleicher Konzentration

Vor jeder neuen Messung muss die Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels auf Konstanz untersucht werden. In reinem Wasser beziehungsweise reinem THF zeigt sich bei den t_0 -Vormessungen eine große Einheitlichkeit, dies sowohl innerhalb der Einzelmessungen, als auch im Vergleich der einzelnen Messungen untereinander. Die erhaltenen gemittelten Durchlaufzeiten zeigen nur sehr kleine Standardabweichungen verbunden mit einem geringen Streuverhalten und lassen sich in einer Auftragung der Durchlaufzeiten über eine Zeitachse durch nahezu horizontale Ausgleichsgeraden annähern.

Es wurden darüber hinaus auch Messungen in THF-Salzlösungen durchgeführt. Diese zeigten zum Vergleich zu den Messungen in reinem THF jedoch alle einen kontinuierlichen Anstieg der Durchlaufzeiten, der vermutlich auf eine durch den Salzzusatz verstärkte Hygroskopie des Lösungsmittels zurückzuführen ist. Der zeitliche Ablauf einer viskosimetrischen Messung von TFEP 48 in einer THF-Salzlösung ist in Abb. 11.6 dargestellt. Es ist zu vermuten, dass die bereits in den Vormessungen beobachtete Drift kontinuierlich die gesamte Messung überlagert. Diese kann allerdings auf mathematischem Weg von den Messwerten subtrahiert werden (siehe die Veranschaulichung in Abb. 11.6). Eine deutliche Wirkung ist besonders bei sehr kleinen η_{rel} zwischen etwa 1.001 und 1.020 zu sehen und kann zu Fehlinterpretationen führen. Die Drift-korrigierte Messkurve verdeutlicht, dass die Korrektur zum erwarteten Kurvenverlauf führt: Konstanz in den Vor- und Nachmessungen und ein Anstieg der Durchlaufzeiten ausschließlich während der Variation der Polymerkonzentration. Auffällig und bereits in den unkorrigierten Messdaten ersichtlich ist jedoch, dass die wiederholte Untersuchung der höchstkonzentrierten Probe von einem Abfall der Durchlaufzeiten begleitet wird. Die ersten Nachmessungen liegen nichtsdestotrotz auf der errechneten idealen horizontalen Gerade. Als wesentlich für die Reproduzierbarkeit dieser Messungen ist folglich auch die Lagerung und Handhabung des zugegebenen Salzes zu betrachten. Dieses muss zwingend wasserfrei eingesetzt und unter Ausschluss von Feuchtigkeit gelagert werden, um stets definierte Salzmengen einzusetzen.

Die hier beobachtete Ausprägung des Salzeffektes ist im Gesamten allerdings weit weniger intensiv als im Fall einer von WITTEMANN beschriebenen viskosimetrischen Untersuchung in DMAc. Diese scheiterte gar aufgrund der zu stark ausgeprägten Hygroskopie sowie der damit verbundenen unregulierbaren drastischen Änderungen der Durchlaufzeiten.²⁰²

Benetzungsverhalten der Kapillare

Der in den Nachmessungen beobachtete Abfall hat vermutlich seine Ursache in Wechselwirkungen der gelösten Polymermoleküle mit der Glasoberfläche des Viskosimeters. Es ist sehr wahrscheinlich, dass es – vor allem bei den höherkonzentrierten Proben – zur Ausbildung eines Gleichgewichtes zwischen adsorbierten und gelösten Polymermolekülen kommt. Besonders während langer Standzeiten zwischen den einzelnen Messungen (bis zu 2 Tage in Abb. 11.6) zeigt sich dieses Verhalten deutlich. Diese Adsorption könnte den Polymergehalt der Lösung vermindern und so zu Durchlaufzeiten deutlich niedriger konzentrierter Lösungen führen. Vermutlich geschieht während dieser Standzeit auch einer Veränderung der Kapillarenoberfläche, die nach kontinuierlicher Benetzung mit einer langsam aber stetig konzentrierteren Polymerlösung nun eine drastische Umgebungsänderung erfährt. Diese Abhängigkeit von der Benetzung zeigt sich auch in der Beobachtung, dass vor jeglichen Messungen ein Viskosimeter erst auf ein bestimmtes Lösungsmittelsystem eingefahren werden muss und diese „Gewöhnung“ durchaus mehrere Tage in Anspruch nehmen kann. Drastische Umgebungsänderungen zeigen sich ebenfalls bei zu großen Konzentrationssprüngen oder einem Tausch des Viskosimeterinhaltes, wie sie bei Messungen durch Verdünnen unumgänglich sind. Aus diesen Gründen ist es sehr wichtig, die Konzentrationsreihen durch Aufkonzentrieren zu vermessen, Pausen zwischen den Einzelmessungen zu vermeiden und nach der Bestimmung des endgültigen t_0 -Wertes die Untersuchung der Konzentrationsreihe zügig durchzuführen.

Interessant sind zudem die ausschließlich im Bereich der Nachmessungen auftretenden *positiven* Abweichungen der Messwerte, die stets im Bereich von 6 s liegen. Im Allgemeinen resultieren konstante Abweichungen in dieser Größenordnung aus dem Vorhandensein von Partikeln. Das apparative System ist jedoch so konzipiert, dass kein Luftaustausch

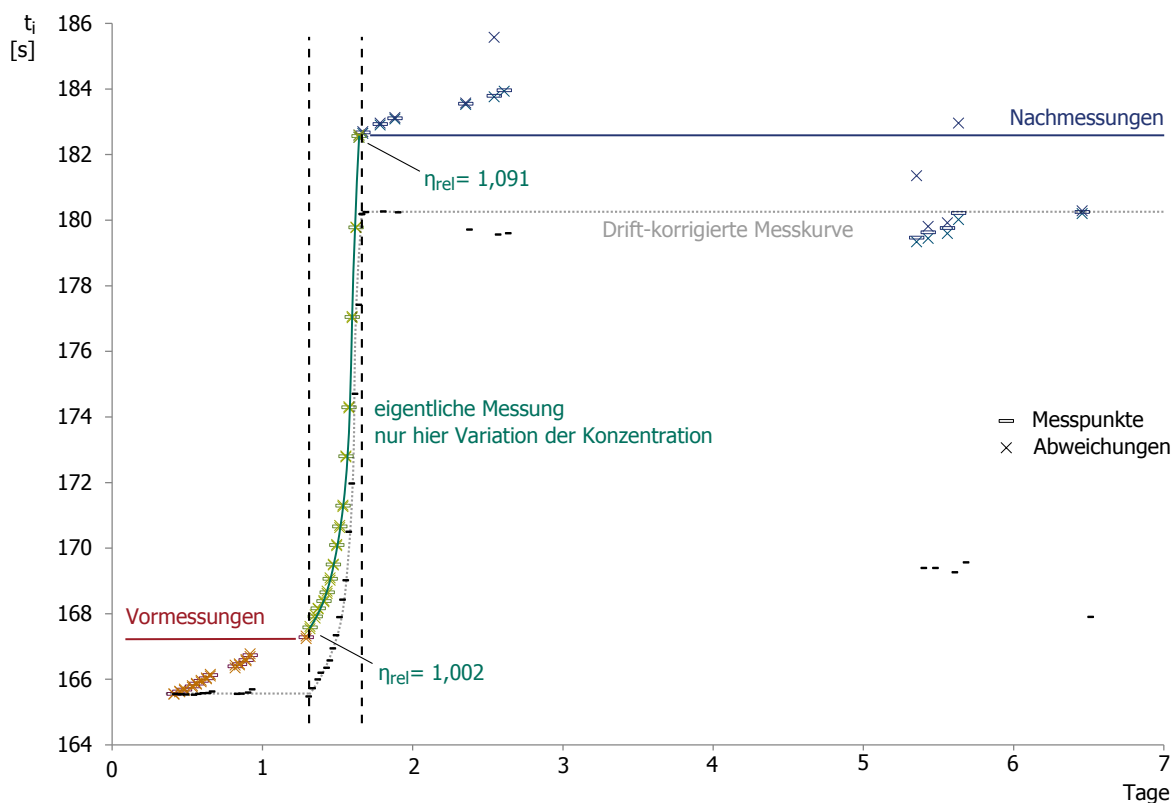


Abbildung 11.6.: Zeitlicher Verlauf einer Viskositätsmessung am Beispiel einer Verdünnungsreihe von $[(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}=\text{N}]_n 48$ in einer 25 mM Lösung von NBu_4Br in THF durch Aufkonzentrieren. Aufgetragen sind die Durchlaufzeiten t_i über die Messzeit in Tagen. Der horizontale Abstand der Messpunkte entspricht der jeweiligen Uhrzeit. Die Konzentrationen der Lösungen werden *nur* im mittleren Bereich (grün) variiert, was sich in der Zunahme der Durchlaufzeiten t_i (also der Viskositäten) widerspiegelt. Bei gleichbleibender Konzentration sollten sich die t_i nicht verändern. Trotzdem steigen auch in den Bereichen der Vormessungen (reine THF-Salzlösung) und der Nachmessungen (konzentrierteste Polymerlösung) die Viskositäten kontinuierlich an. Aus diesem Grund müssen die eigentlichen Messungen sehr zügig in einem kurzen Zeitfenster ablaufen. Wichtig ist hier auch festzuhalten, dass es nach 2 Tagen Standzeit innerhalb der Nachmessungen zu einem deutlichen Abfall der Durchlaufzeiten kommt, was ebenfalls für eine schnelle Taktung der Messungen spricht. Weiterhin dargestellt sind die Standardabweichungen in den einzelnen t_i -Messungen. Es ist ganz deutlich, dass innerhalb der Vormessungen sowie der eigentlichen Verdünnungsreihe die σ_i sehr klein sind (sie liegen deutlich unterhalb 0,1 s), während sie in den Nachmessungen, besonders nach langer Standzeit stark ansteigen (hier sind absolute Abweichungen bis 6 s zu beobachten).

mit der Umgebung geschehen kann und somit auch keine Partikel von außen eingetragen werden können. Das macht die Annahme wahrscheinlich, dass diese Zeiteffekte durch die Ablösung von adsorbierten Polymerelementen ausgelöst werden. Die beobachtbare Beruhigung nach einigen weiteren Messdurchgängen ließe sich damit als Resolvatisierung der Moleküle verstehen.²⁰⁹

Messungen deutlich unterhalb des idealen Bereiches von η_{rel}

Wichtigstes Kriterium für Messungen in diesem sensiblen Bereich zwischen Werten für η_{rel} von 1.2 und 2.5 ist, dass die Einzelmessungen der Durchlaufzeiten konsistent sind und die maximalen Abweichungen innerhalb der Einzelmessungen 0.1 s bei Durchlaufzeiten >150 s nicht überschreiten. Dies ist besonders im Bereich sehr niedriger Polymerkonzentrationen von Bedeutung, da dort die Unterschiede der Durchlaufzeiten im Vergleich zur t_0 -Messung nur einige Zehntel Sekunden betragen. Die Standardabweichungen innerhalb der Einzelmessungen liegen hier sogar nur bei einigen Hundertstel Sekunden. Im Fall der Messungen in Wasser zeigt sich zudem ein weiterer Effekt, der vermutlich auf eine Störung der inneren Struktur des Lösungsmittels zurückzuführen ist: die Durchlaufzeiten der verdünntesten Polymerlösungen liegen *unterhalb* der gerade vorher bestimmten Durchlaufzeiten von reinem Wasser. Zusätzlich also zu der hier kaum ausgeprägten Erhöhung der Viskosität des Lösungsmittels kommt eine deutliche Viskositätsabsenkung vermutlich durch die Minderung der wassereigenen Oberflächenspannung zum Tragen. Dieses tensidartige Verhalten zeigt sich ebenfalls in der Beobachtung, dass wässrige Lösungen von MEP $[(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}=\text{N}]_n$ **49** und MEEP $[(\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O})_2\text{P}=\text{N}]_n$ **50** zu Schaumbildung neigen, wie es von oberflächenaktiven Substanzen bekannt ist. In THF kann dieses Verhalten nicht beobachtet werden.

Eine Referenzierung der t_i -Werte auf den höheren t_0 -Wert würde negative η_{red} erzeugen, die physikalisch unmöglich sind. Eine Alternative stellt die Referenzierung auf die niedrigste gemessene Durchlaufzeit dar. Alle Messungen in Wasser wurden aufgrund dieses Phänomens auf den jeweils ersten t_i -Wert bezogen.

11.2.3 Viskosimetrische Messungen von Polyphosphazenen in der Literatur

In der Literatur findet sich die Kapillarviskosimetrie als analytische Methode auch für Polyphosphazene, jedoch nur in sehr geringem Umfang. 1989 etwa berichteten MOUREY et al. über verdünnungs-viskosimetrische Untersuchungen zum Teil unter Salzzusatz an Poly(bis(trifluorethoxy)phosphazenen) **48**.¹⁹⁸ In einem Konzentrationsbereich zwischen 10^{-2} und $10^{-3} \text{ g ml}^{-1}$ fanden sie in OSTWALD-Viskosimetern bei Durchlaufzeiten >200 s eine lineare Abhängigkeit in den Auftragungen nach HUGGINS zwischen η_{spez} und c (siehe Abb. 11.7 auf Seite 167).

Sie verwendeten hierzu eine modifizierte Form der in Gl. 11.13 gezeigten Extrapolationsformel nach Huggins:

$$\eta_{\text{spez}} = \eta_{\text{red}} \cdot c = [\eta] \cdot c + [\eta]^2 \cdot k_H \cdot c^2 \quad (11.16)$$

Über diese Geradengleichung, deren Geraden stets durch den Ursprung verlaufen, kann aus der Steigung direkt $[\eta]$ ermittelt werden.

MOUREY et al. fanden für TFEP **48** auf diese Weise Abhängigkeiten der spezifischen Viskositäten sowohl vom gewählten Lösungsmittel, als auch von der verwendeten Salzkonzentration.¹⁹⁸ Die Vermessung in Aceton mit verschiedenen Konzentrationen an NBu_4NO_3 zeigte für Messungen in reinem Aceton die höchsten spezifischen Viskositäten, die mit steigender Salz-Konzentration abnahmen, bis die erhaltenen Geraden schließlich zusammenfielen. Der Vergleich der verschiedenen Lösungsmittel THF, Aceton und Cyclohexanon ergab in dieser Reihenfolge abnehmende Werte für die spezifischen Viskositäten. Diese Abnahme korreliert mit der Polarität der Lösungsmittel: je polarer, um so höher die spezifische Viskosität und damit das hydrodynamische Volumen und der Lösungszustand.

Darüber hinaus beschreiben MOUREY et al. für die Viskosimetrie wie bereits SAIZ et al. für die GPC²⁰⁰ ein ungewöhnliches Lösungsverhalten der teilweise semikristallinen Polymere, die ihrer Vermutung nach auch in Lösung noch kristalline und molekulare Aggregate aufwiesen, die sie durch Zugabe von quartären Ammoniumsalzen aufzulösen und die Viskosität so zu erniedrigen versuchten.

Die nach dieser HUGGINS-Auftragung erhaltenen Geraden zeigen zwar einen linearen Zusammenhang, lassen allerdings keinen Rückschluss auf Veränderungen im hydrodynamischen Verhalten während der Messung zu. Zusätzlich zu diesen Auftragungen werden die in dieser Arbeit erhaltenen Daten daher auch nach Gl. 11.13 aufgetragen. Aus diesen Graphen lässt sich das Verhalten der Polymere in Lösung über den untersuchten Konzentrationsbereich verstehen.

11.2.4 Polyphosphazene als Polyelektrolyte?

Eine erste viskosimetrische Messung von MEEP **50** wurde bereits in der Diplomarbeit⁵⁸ beschrieben. Unerwarteterweise wurde dort in einer Auftragung nach Gl. 11.13 ein leichter Polyelektrolyteffekt beobachtet. Nach dem damaligen

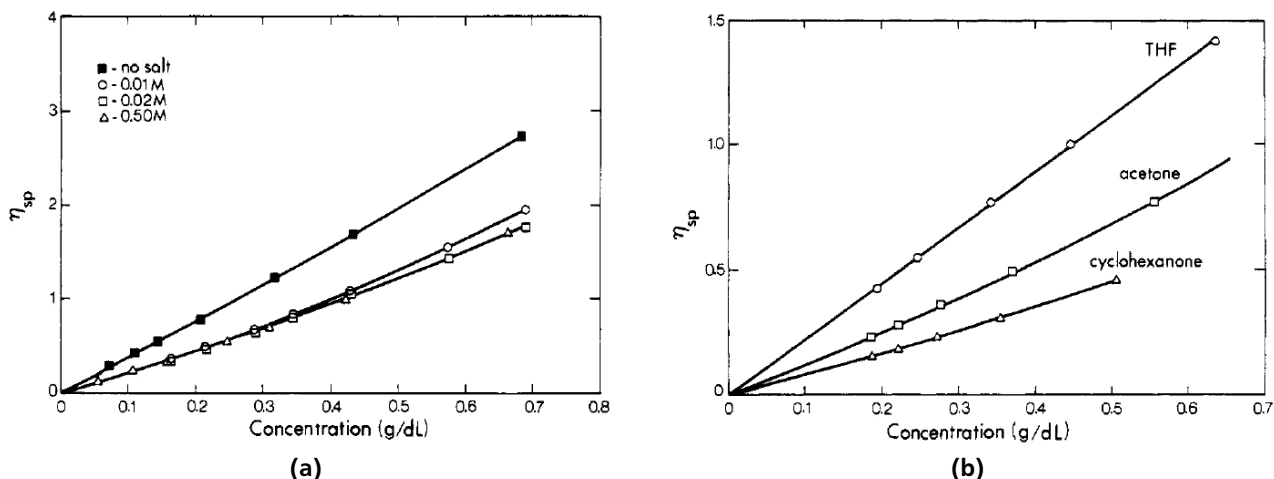


Abbildung 11.7.: MOUREY et al.¹⁹⁸ fanden für TFE 48 in Auftragungen nach HUGGINS für verschiedene Lösungsmittel-Abhängigkeiten lineare Zusammenhänge zwischen η_{spez} und c . (a) Die Vermessung in Aceton mit verschiedenen Konzentrationen an NBu_4NO_3 zeigte, dass für Messungen in reinem Aceton die höchsten spezifischen Viskositäten erhalten wurden, während mit steigender Salz-Konzentration die Steigungen der Geraden abnehmen und diese schließlich zusammenfallen. (b) Der Vergleich der verschiedenen Lösungsmittel THF, Aceton und Cyclohexanon zeigte in dieser Reihenfolge abnehmende Werte für die spezifischen Viskositäten. Diese Abnahme korreliert mit der Polarität der Lösungsmittel: je polarer, um so höher die spezifische Viskosität und damit das hydrodynamische Volumen und um so besser der Lösungszustand. (Reprinted with permission from *Macromolecules* **1989**, 22, 4286-4291. Copyright 1989 American Chemical Society.)

Verständnis der Polyphosphazene wurde er zunächst als Folge einer möglicherweise unvollständigen Substitution mit MEE-Seitengruppen gedeutet mit der Vermutung, dass die Ursache eine andere sein könnte. In dieser Arbeit wurden nun weitere umfangreichere Messungen an MEEP 50 sowie an MEP 49 und TFE 48 vorgenommen.

Polyelektrolyte zeichnen sich durch Ladungen entlang des Rückgrates aus. Diese Ladungen induzieren einen deutlichen Unterschied in weiten Bereichen zu ungeladenen Polymeren, speziell im Löslichkeitsverhalten. Zur Untersuchung dieser Eigenschaften ist die Viskosimetrie ganz besonders geeignet, da sie das Löslichkeitsverhalten der Polymere in weiten Konzentrationsbereichen gut zu beschreiben vermag.

Die entlang der Ketten vorhandenen Ladungen weisen in der Regel ein niedermolekulares Ion als Gegenladung auf. Ladung und Gegenion sind in Lösungen hoher Konzentration nahe beieinander. Eine zunehmende Verdünnung führt über die abnehmende Ionenstärke der Lösung zu einer zunehmenden Entfernung von Ladung und Gegenion voneinander, bis die einzelnen Ladungen entlang der Polymerkette schließlich miteinander in Wechselwirkung treten. Die gleichnamigen Ladungen entlang der Kette stoßen sich ab und es kommt zu einer zunehmenden Versteifung des Rückgrates. Polymere, die eben noch Knäuel ausbildeten, verstrecken sich und nehmen die Form von Stäbchen an. In den bisher bekannten Parametern bedeutet das, dass sich der Exponent a gravierend ändert. Dieser ist für ungeladene Polymere über die gesamte Messung konstant, für Polyelektrolyte ändert er sich in Abhängigkeit von der Konzentration bzw. mit der mit ihr verbundenen Ionenstärke der Lösung. Die zunächst knäuelförmig gelösten Polymere mit Werten für a von etwa 0.7 verstrecken sich zu Stäbchen mit Werten für a von bis zu 2. Diese Stäbchen weisen in Lösung durch ihre Rotation auch ein kugelförmiges Äußeres auf, nun allerdings verbunden mit einem wesentlich größeren Durchmesser. Diese Aufweitung lässt sich im Hugginsplot an einem erheblichen Anstieg im Bereich niedriger Konzentrationen verfolgen. Der Polyelektrolyteffekt kann durch die Erhöhung der Ionenstärke der Lösung verringert bzw. vollständig unterdrückt werden, bei zu hoher Salzkonzentration kann dies sogar zu einer Kontraktion der Polymerknäuel führen.

Fraglich war nun, woraus in der MEEP 50 zugrundeliegenden Molekülstruktur (s. Abb. 11.8 auf Seite 168) Ladungen entlang der Ketten resultieren sollten. Grundsätzlich tragen alle Polyphosphazene – unabhängig von ihrer Kettenlänge – eine Ladung im Rückgrat (vgl. Abschnitt 4.2.3 auf Seite 52). Diese befindet sich für $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}$ -endfunktionalisierte Polymere innerhalb der Kette und ist endständig durch die Phenylgruppen geschützt, für nicht-endfunktionalisierte „normale“ Polymere kann diese Ladung auch endständig als $-\text{POR}_3^+$ stehen. Sicher ist jedoch, dass diese eine Ladung entlang der Kette nicht ursächlich für den beobachteten Effekt sein kann.

Eine weitere Möglichkeit, die in der Diplomarbeit bereits in Betracht gezogen wurde, ist eine mögliche unvollständige Substitution, wodurch $-\text{POH}$ -Gruppen entlang des Rückgrates entstehen würden. Die in den polymeranalogen Umsetzungen generierten Polyphosphazene haben zwar alle bei RT und Neutralbedingungen eine Hydrolysestabilität gezeigt,

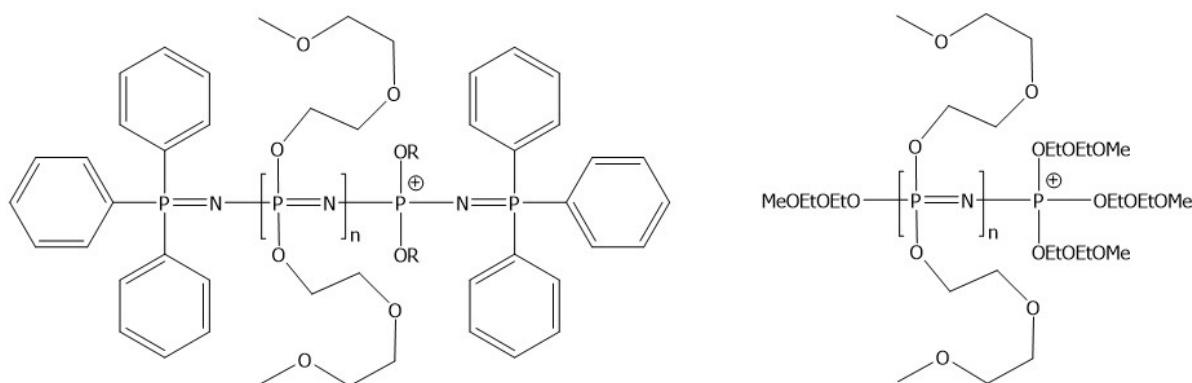


Abbildung 11.8.: Grenzstrukturen für MEEP 50. Grundsätzlich tragen alle mittels PCl_5 -initiiert Polymerisation gewonnenen Polyphosphazene unabhängig von der Zahl ihrer Wiederholungseinheiten eine Ladung entlang ihrer Kette (vgl. Abschnitt 4.2.3 auf Seite 52). Ein Teil der in dieser Arbeit synthetisierten Polyphosphazene ist mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-$ endfunktionalisiert, der andere weist stattdessen eine zusätzliche Substitution etwa mit MEE auf.

jedoch besteht trotz superstöchiometrischem Einsatz der Alkoholate **41b** und **42c** die (theoretische) Möglichkeit einer unvollständigen Derivatisierung. Verbliebene Cl-Substituenten könnten etwa während der anschließenden Aufreinigung der Polymere durch Dialyse mit dem verwendeten Wasser reagieren und so entlang der Hauptkette OH-Funktionalitäten bilden. Diese Phosphorsäureanaloge besäßen azide Protonen, die im hochverdünnten Konzentrationsbereich dissoziieren könnten. Die damit entlang des Polymeren resultierenden negativ geladenen Zentren würden bei abnehmender Ionenstärke die Aufweitung der Polymerknäuel und damit die Erhöhung des hydrodynamischen Volumens, die sich im Polyelektrolyteffekt ausdrückt, bedingen. Die Optimierung der Reaktionsführung, die das zentrale Thema der Diplomarbeit darstellte und auch hier eines der Themen ist (vgl. Abschnitt 7.1.2 auf Seite 91), widerspricht allerdings dieser These. Die Bedingungen der polymeranalogen Umsetzungen sind so gewählt, dass in beiden Fällen von einer 100 %igen Funktionalisierung ausgegangen werden kann. NMR- (besonders ^{31}P -NMR-) spektroskopische Untersuchungen geben zudem ebenfalls keine Hinweise für eine unvollständige Substitution. Fraglich wäre hier nur, ob eine Fehlsubstitution unterhalb der Nachweisgrenze der NMR-Spektroskopie in der Lage wäre, diesen Effekt zu verursachen.

Eine unvollständige Substitution kann also ausgeschlossen werden. Was könnte stattdessen diesen Effekt verursachen?

Um diese Frage zu klären, wurden neben MEEP 50 auch das homologe MEP 49 sowie TFEP 48 viskosimetrisch untersucht, die Ergebnisse werden im Folgenden beschrieben.

11.2.5 Viskosimetrische Messungen von MEEP 50

Abb. 11.9 zeigt die Auftragungen viskosimetrischer Messung von zwei verschiedenen MEE-substituierten Polymeren in Wasser und THF. Beide Polymere weisen einen Polymerisationsgrad von 700 auf. (a) und (c) sind Extrapolationen analog zu MOUREY et al.,¹⁹⁸ (b) und (d) Auftragungen nach Gl. 11.13. Die Darstellung der spezifischen Viskosität gegen die Konzentration in g ml^{-1} führt wie bei MOUREY zu Geraden. Die Messungen der beiden Polymere in Wasser zeigen nahezu identische Werte und ergeben ein $[\eta]$ von 8 ml g^{-1} . In THF zeigt sich für das in beiden Lösungsmittel vermessene MEEP 50 eine steilere Gerade, die ein $[\eta]$ von 10 ml g^{-1} ergibt.

Die Betrachtung der Messdaten nach Gl. 11.13 zeigt in Wasser sehr flache Messkurven, die im Bereich bis 0.1 ml g^{-1} ein $[\eta]$ von etwa 7 ml g^{-1} ergeben, unterhalb von 0.1 ml g^{-1} zeigt sich allerdings nach einem kurzen Anstieg ein starker Abfall der reduzierten Viskosität. Ein vergleichbares Bild ergibt sich bei der Auftragung der Daten nach SCHULZ-BLASCHKE (Gl. 11.12) und KRÄMER (Gl. 11.14). Deutlich stärker ist dieser Polyelektrolyteffekt in der Messung in THF ausgeprägt, die Extrapolation der Messwerte im höheren Konzentrationsbereich liefert auch hier ein $[\eta]$ von etwa 7 ml g^{-1} ergibt.

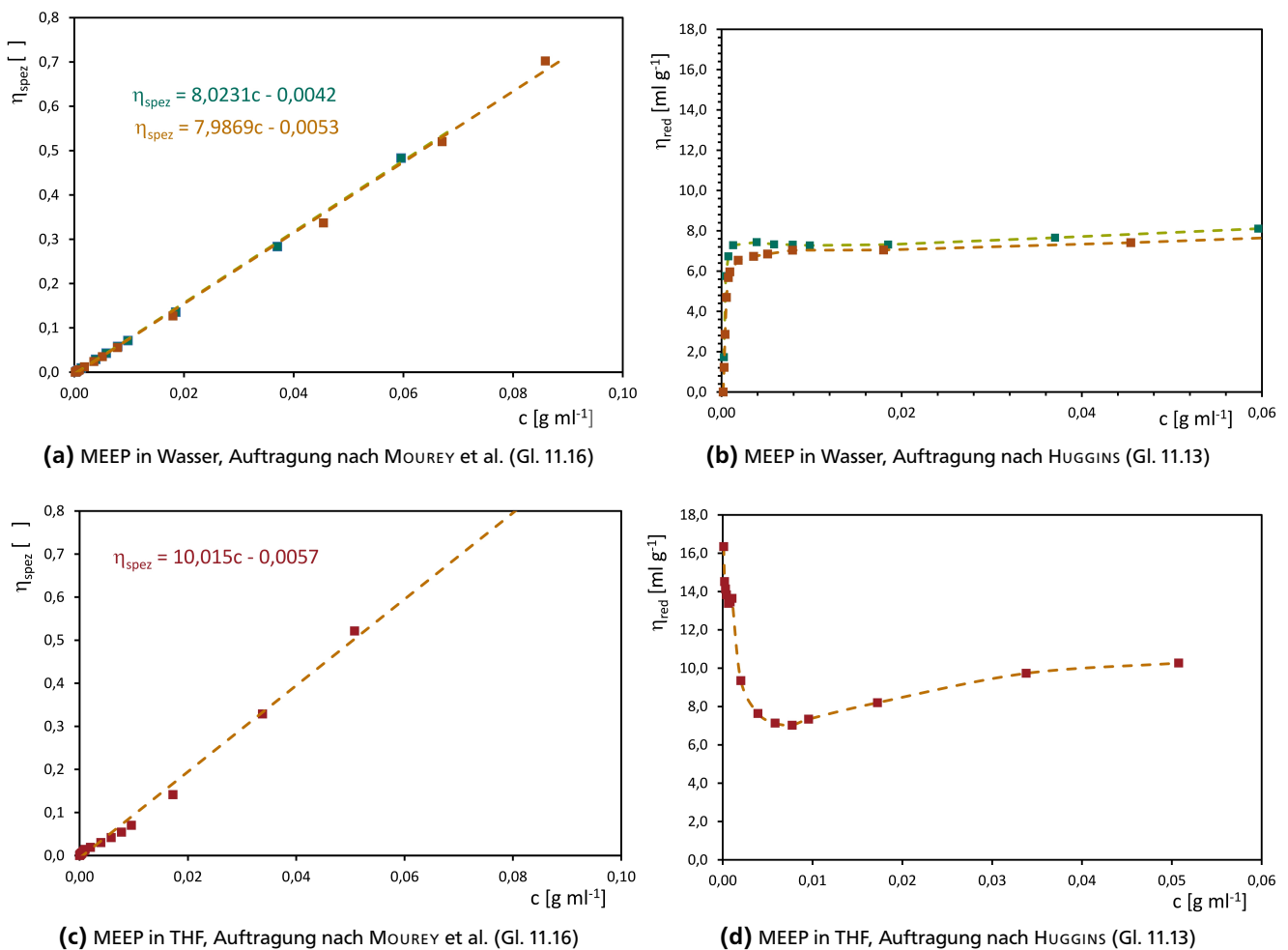


Abbildung 11.9.: Auswertung der Messungen von MEEP 50 in Wasser und THF nach MOUREY et al.¹⁹⁸ sowie nach Gl. 11.13.

η_{spez} zeigt eine lineare Abhängigkeit von c und liefert für beide Polymere annähernd identische Ergebnisse. In THF ergibt sich in der Auswertung ein etwas höherer $[\eta]$, der eine bessere Löslichkeit des Polymeren in diesem Lösungsmittel widerspiegelt. Die Auftragung von η_{red} gegen c lässt sich für MEEP in Wasser im höheren Konzentrationsbereich auch durch eine Gerade extrapolieren, die ein $[\eta]$ von 7 ml g^{-1} ergibt. Bei kleinen Konzentrationen kommt es zu einem sehr leichten Anstieg der reduzierten Viskosität, die schließlich stark abfällt. MEEP 50 in THF zeigt im Vergleich zur wässrigen Lösung in der Auftragung nach Gl. 11.13 im Bereich der höheren Konzentrationen ebenfalls einen annähernd linearen Zusammenhang, der extrapoliert einen $[\eta]$ von etwa 7 ml g^{-1} ergibt. Wird die Konzentration weiter verringert, so wird hier ein wesentlich intensiverer Polyelektrolyteffekt beobachten, als in wässriger Lösung. Die roten Messkurven wurden vom selben Polymer aufgenommen).

11.2.6 Viskosimetrische Messungen von MEP 49

Der einfachste Vertreter der Oligoether-substituierten Polyphosphazene ist MEP 49, dessen Seitengruppe um eine Ethoxy-Einheit kürzer ist als jene von MEEP 49. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu besitzen, wird ein ME-substituiertes Polymer 50 mit einem identischen DP von 700 eingesetzt. Bedingt durch das höhere Molekulargewicht pro Monomereinheit von MEEP von 283.3 g mol^{-1} im Vergleich zu MEP von 195.2 g mol^{-1} weist MEP ein insgesamt geringeres Molekulargewicht auf ($M(\text{MEEP}_{700}) = 198\,000 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{MEP}_{700}) = 137\,000 \text{ g mol}^{-1}$), dieser Unterschied macht sich damit auch in der üblichen Auftragung der Konzentration in g ml^{-1} bemerkbar.

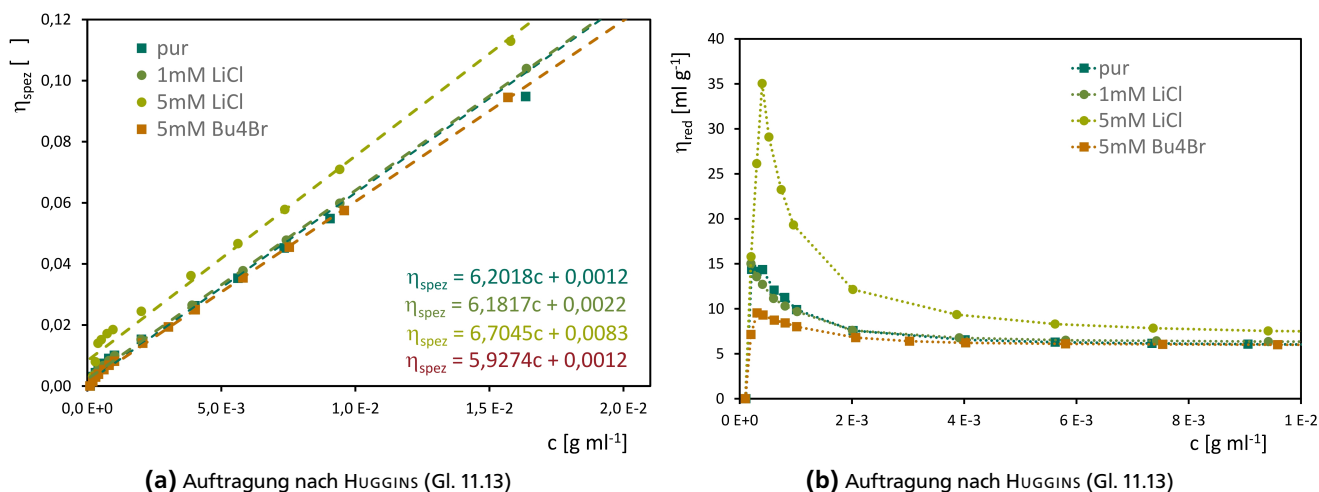


Abbildung 11.10.: MEP 49 in Wasser. (a) Auftragung nach HUGGINS analog zu MOUREY et al.¹⁹⁸ (b) ebenfalls Auftragung nach HUGGINS, reduzierte Viskosität gegen die Konzentration.

Abb. 11.10 zeigt die Ergebnisse für MEP₇₀₀ 49 in Wasser. Die dunkelgrünen Messkurven geben die Ergebnisse für reines MEP in Wasser wieder, daneben wurde MEP auch unter Zusatz verschiedener Salze vermessen, um deren Einfluss auf den beobachteten Effekt zu untersuchen. Wesentlich ist, die Konzentration der Salze konstant zu halten, und nur die der Polymere zu variieren. Grundsätzlich zeigt MEP 49 ein ähnliches Verhalten wie MEEP 50. Im Vergleich zu den Messungen für MEEP 50 fällt auf, dass η_{red} bis auf etwa 15 ml g^{-1} ansteigt, trotz des niedrigeren Molekulargewichtes, was zunächst für einen ausgeprägteren Effekt spricht. Die Vergleichbarkeit ist in diesen Auftragnen allerdings nicht gut gegeben, da eine Massenabhängigkeit und keine Stoffmengenabhängigkeit besteht. In Abb. 11.12 auf Seite 172 sind diese Graphen daher über die molare Konzentration dargestellt.

Zur Messung unter Salzzusatz wurde zunächst ähnlich zur Literatur¹⁹⁸ ein Ammoniumsalz, NBu_4Br eingesetzt. Dieses führte wie erwartet mit einer Konzentration von 5 mM zu einer Abschwächung des Effektes (rote Kurve in Abb. 11.10). Als zweites Salz wurde LiCl verwendet, das während der polymeranalogen Umsetzung als Beiprodukt entsteht und von den erhaltenen Polymeren durch intensive Dialyse abgetrennt wird. Die Vollständigkeit der Reinigung wird hier durch eine Messung der Leitfähigkeit der Dialyselösung bestimmt, erst bei Stationarität und keiner Abweichung zur Leitfähigkeit des eingesetzten VE-Wassers wird die Dialyse beendet. Eine erste Messung in einer wässrigen 1 mM LiCl-Lösung zeigt keine Auswirkung auf den Kurvenverlauf. Eine weitere Messung in einer 5fach konzentrierteren LiCl-Lösung (5 mM) führt allerdings nicht wie erwartet zu einer Abschwächung, sondern stattdessen zu einer signifikanten Verstärkung des Effektes.

Diese Abhängigkeit vom verwendeten Salz legt die Vermutung nahe, dass die Verstärkung des Effektes durch eine Wechselwirkung zwischen der Polyphosphazenkette und den (Kat-)Ionen des Salzes hervorgerufen wird. Es ist wahrscheinlich, dass MEP -wie vermutlich auch MEEP- in der Lage ist, Kationen zu komplexieren. Beide Oligoether-substituierten Polymere zeigen in dieser Hinsicht eine auffallende Ähnlichkeit mit offenkettigen Kronenethern, sogenannten Podanden. Kronenether sind in der Lage, in Abhängigkeit von der Ringgröße Kationen selektiv zu binden. Die für Li^+ passende Ringgröße weist der [12]Krone-4-Ether auf. Eine Wiederholungseinheit des Polymeren MEP 49 bildet mit den zwei Seitengruppen $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{P}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ tatsächlich diese Ringgröße ab. NBu_4^+ -Kationen hingegen sind etwa um den Faktor 5 größer, der offenkettige [12]Krone-4-äquivalente Podant kann diese großen Kationen vermutlich nicht komplexieren, was wie erwartet zu einer Abschwächung des Polyelektrolyteffektes durch den Salzzusatz führt.

Mit dieser Beobachtung zeigt sich eine neue Erklärungsoption für den beobachteten Polyelektrolyteffekt: könnte es nicht sein, dass trotz sorgfältiger Reinigung und Kontrolle der Dialyse einige Li^+ -Ionen im Polymer verbleiben und während der viskosimetrischen Untersuchungen den Effekt verursachen? Diese Vermutung würde auf eine Strukturbedingten Ursache hinweisen. Hierzu zeigt Abb. 11.11 in einer logarithmischen Darstellung der HUGGINSSchen Gleichung (Gl. 11.13) die Kurvenverläufe mit einer Angabe der vorliegenden Verhältnisse zwischen ME und Salz. Die Durchfüh-

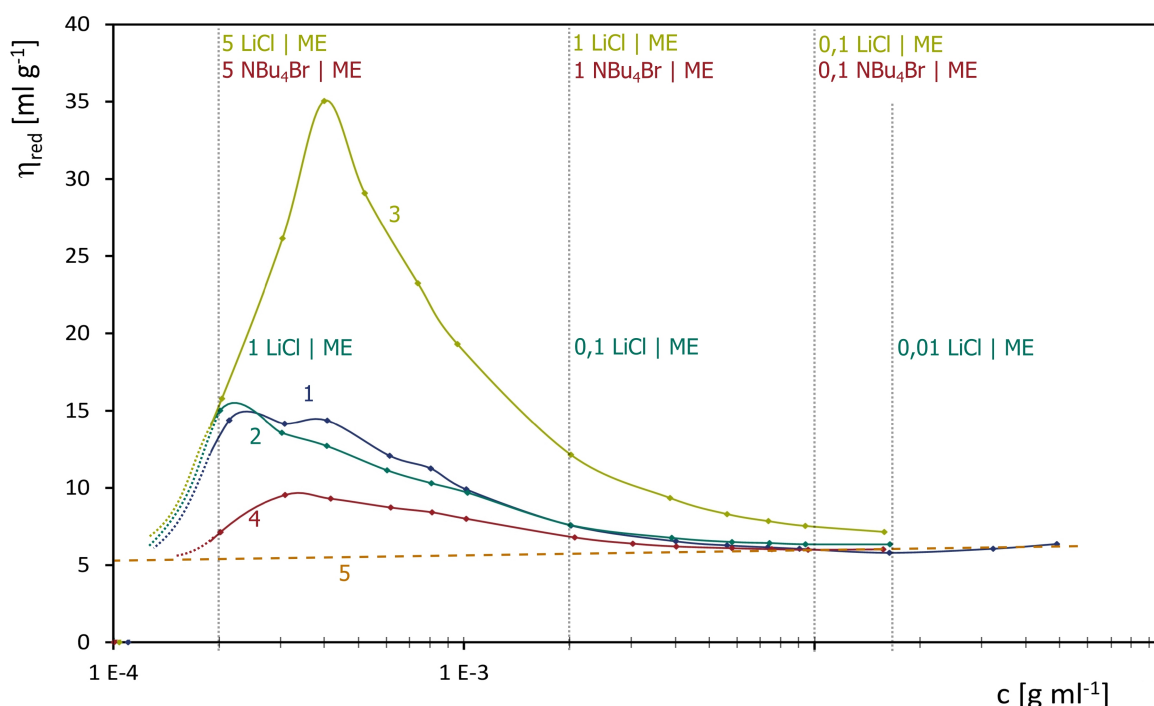
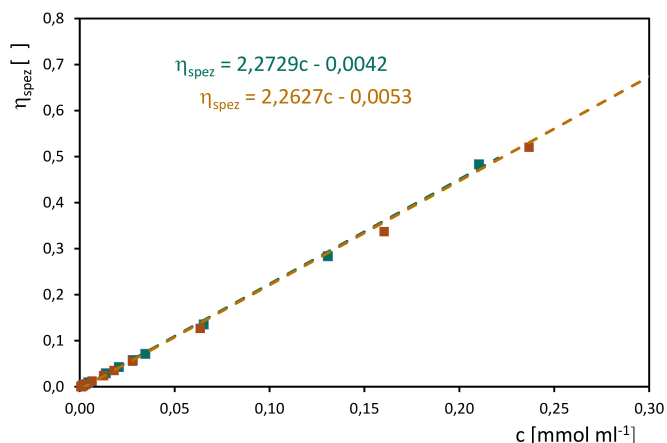


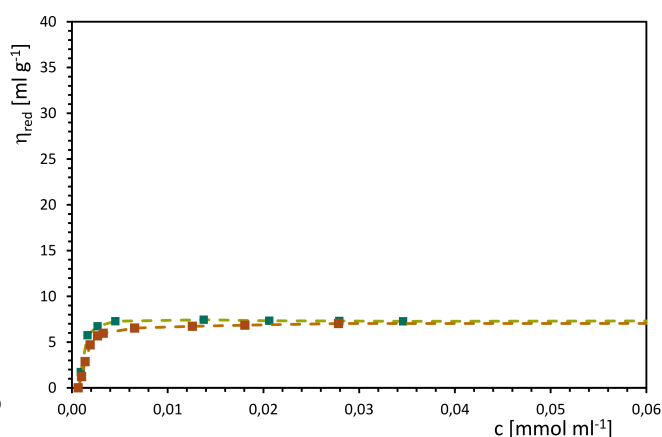
Abbildung 11.11.: HUGGINS-Auftragung der Messwerte von MEP $[(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}=\text{N}]_{200}$ 49 aus der viskosimetrischen Untersuchung in Wasser. Im Bereich zwischen 10^{-2} und 10^{-4} g mol^{-1} (1) zeigt sich ein schwacher Polyelektrolyteffekt. Die Struktur des Polyphosphazens lässt einen linearen Verlauf (5) erwarten, wie er für ungeladene Polymere üblich ist. Im Allgemeinen lässt sich das Auftreten eines Polyelektrolyteffektes durch eine Erhöhung der Ionenstärke unterdrücken, etwa durch die Zugabe von Salz. Die Untersuchung des gleichen Polymers in einer 1 mM wässrigen LiCl-Lösung (2) zeigt jedoch keinen nennenswerten Effekt, eine entsprechende Messung in einer 5 mM LiCl-Lösung (3) führt sogar zu einer deutlichen Verstärkung der polyelektrolytartigen Eigenschaften. Im Vergleich hierzu bewirkt eine Messung bei gleicher Konzentration von 5 mM NBu_4Br eine Absenkung des Effektes.

Die viskosimetrischen Messungen in einer Salzlösung konstanter Konzentration bedeuten intrinsisch ein sich mit der Verdünnungsreihe änderndes Verhältnis von LiCl bzw. NBu_4Br pro Monomereinheit. Bei hohen Polymerkonzentrationen (etwa 10^{-2} g ml^{-1}) sind diese Verhältnisse deutlich kleiner mit 1:100 für 1 mM LiCl beziehungsweise 1:10 für 5 mM LiCl, als im hochverdünnten Bereich (etwa 10^{-4} g ml^{-1}) mit 1:1 für 1 mM LiCl beziehungsweise 5:1 für 5 mM LiCl. Im Bereich niedriger Konzentrationen hat diese hohe Beladung mit Salz einen sehr markanten Einfluss auf die Struktur des gelösten Polymers. Die bei Koordination des Salzes niedrige Ionenstärke des verbleibenden Lösungsmittels wirkt sich hier sehr stark aus und führt durch die Dissoziation der Gegenionen zu einer deutlichen Aufweitung der Polymerknäuel. Gleichzeitig mit der Abschwächung des Effektes durch eine Erhöhung der Polymerkonzentration geschieht auch die Verringerung der Menge an Salz pro Wiederholungseinheit an Polymer.

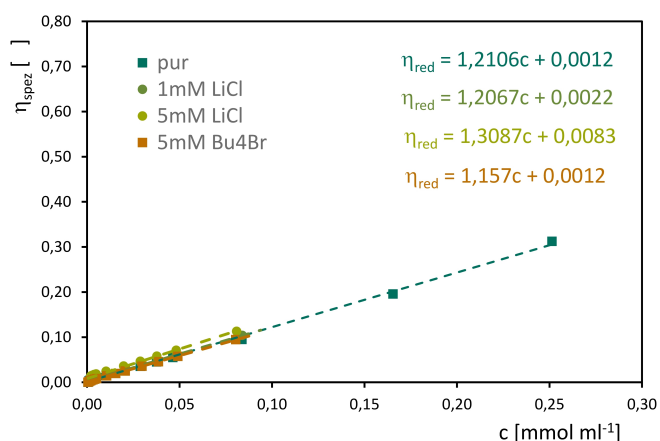
Ein direkter Vergleich der beiden Oligoethoxy-substituierten Polyphosphazene ist nur möglich, wenn wie in Abb. 11.12 auf Seite 172 η_{spez} und η_{red} auf die Anzahl an Monomereinheiten, und nicht auf die eingesetzte Masse der Polymere bezogen wird. Verstärkend kommt hier noch dazu, dass der Effekt strukturbedingt sein könnte und damit direkt mit der Stoffmenge korrelieren würde. In der vergleichenden Darstellung ergibt sich in der Auftragung nach MOUREY (Gl. 11.16) für MEEP 50 ein höherer $[\eta]$ mit 2.3 ml mmol^{-1} , als für MEP 49 mit 1.2 ml mmol^{-1} . In der Betrachtung von η_{red} gegen c wird deutlich, dass der Effekt in einem vergleichbaren Konzentrationsbereich geschieht, dessen Ausprägung für MEEP allerdings deutlich niedriger ausfällt. Der wesentliche Punkt ist, dass diese Übereinstimmung des Auftretens des Effektes im gleichen molaren Konzentrationsbereich die Vermutung bestätigt, dass es sich um einen strukturellen Effekt handelt. Im Folgenden wird daher untersucht, ob LiCl-Rückstände aus der Synthese in den Polymeren nachweisbar sind (siehe Kapitel 12 auf Seite 175).



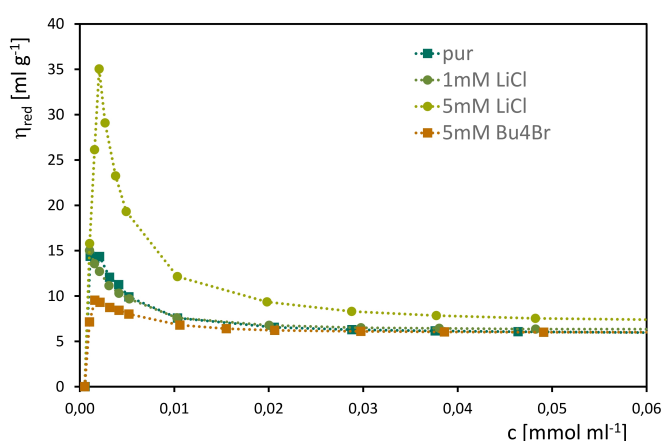
(a) MEEP in Wasser, Auftragung nach MOUREY et al. (Gl. 11.16)



(b) MEEP in Wasser, Auftragung nach HUGGINS (Gl. 11.13)



(c) MEP in Wasser, Auftragung nach HUGGINS (Gl. 11.13)



(d) MEP in Wasser, Auftragung nach HUGGINS (Gl. 11.13)

Abbildung 11.12.: Ein direkter Vergleich der beiden Oligoethoxy-substituierten Polyphosphazene ist nur möglich, wenn η_{spez} und η_{red} auf die Anzahl an Monomereinheiten, und nicht auf die eingesetzte Masse der Polymere bezogen wird. Verstärkend kommt für diese Polymere noch dazu, dass der Effekt strukturbedingt sein könnte und damit direkt mit der Stoffmenge korrelieren würde. In der vergleichenden Darstellung ergibt sich in der Auftragung nach MOUREY (Gl. 11.16) für MEEP 50 ein höherer $[\eta]$ mit 2.3 ml mmol^{-1} , als für MEP 49 mit 1.2 ml mmol^{-1} . In der Betrachtung von η_{red} gegen c wird deutlich, dass der Effekt in einem vergleichbaren Konzentrationsbereich geschieht, dessen Ausprägung für MEEP allerdings deutlich niedriger ausfällt. Der wesentliche Punkt ist, dass diese Übereinstimmung des Auftretens des Effektes im gleichen molaren Konzentrationsbereich die Vermutung bestätigt, dass es sich um einen strukturellen Effekt handelt. Im Folgenden wird daher untersucht, ob LiCl-Rückstände aus der Synthese in den Polymeren nachweisbar sind (siehe Kapitel 12 auf Seite 175).

11.2.7 Viskosimetrische Messungen von TFEP 48

Auch trifluorethoxy-substituiertes TFEP **48** wurde viskosimetrisch untersucht. Von Interesse war hier die Abhängigkeit des Verhaltens von der Kettenlänge des Polymers, eingesetzt wurde neben einem TFEP₇₀₀, das den gleichen Polymerisationsgrad wie die bereits untersuchten Polyphosphazene MEP **49** und MEEP **50** besitzt, auch ein TFEP₂₀₀₀, das aus thermisch polymerisiertem PDCP **3** gewonnen wurde.

Abb. 11.13 zeigt die Ergebnisse der Messungen. Beide TFEP-Polymere zeigen wie MEEP **50** in THF einen Polyelektrolyteffekt (Abb. 11.13 (a) und (b)), wenn auch der des kürzeren TFEP₇₀₀ deutlich geringer ausfällt. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich auch in der Auftragung von η_{spez} gegen c . Diese führt für TFEP₂₀₀₀ zu einem $[\eta]$ von 38.6 ml g^{-1} , während für reines TFEP₇₀₀ nur ein $[\eta]$ von 7.5 ml g^{-1} erhalten werden kann. Bei gleicher Einwaage bewirkt die um den Faktor 2.5 höhere Kettenlänge folglich einen um Faktor 5 höheren $[\eta]$, der als Grenzwert das hydrodynamische Volumen eines Makromoleküls in Lösung bei unendlicher Verdünnung wiedergibt.

TFEP₇₀₀ **48** wurde darüber hinaus auch unter Salzzusatz vermessen (Abb. 11.13 (a)). Die Untersuchung in einer 5 mM NBu₄Br-THF-Lösung zeigte wie aus den Ergebnissen mit MEP **49** erwartet eine Abschwächung des beobachteten Polyelektrolyteffektes (dunkelgrüne Kurve). Durch die Erhöhung der Salzmenge sollte es zu einer weiteren Abschwächung bzw. sogar zu einer vollständigen Unterdrückung des Effektes kommen. Die Messung in einer 25 mM NBu₄Br-THF-Lösung zeigte allerdings keinen klaren Effekt.

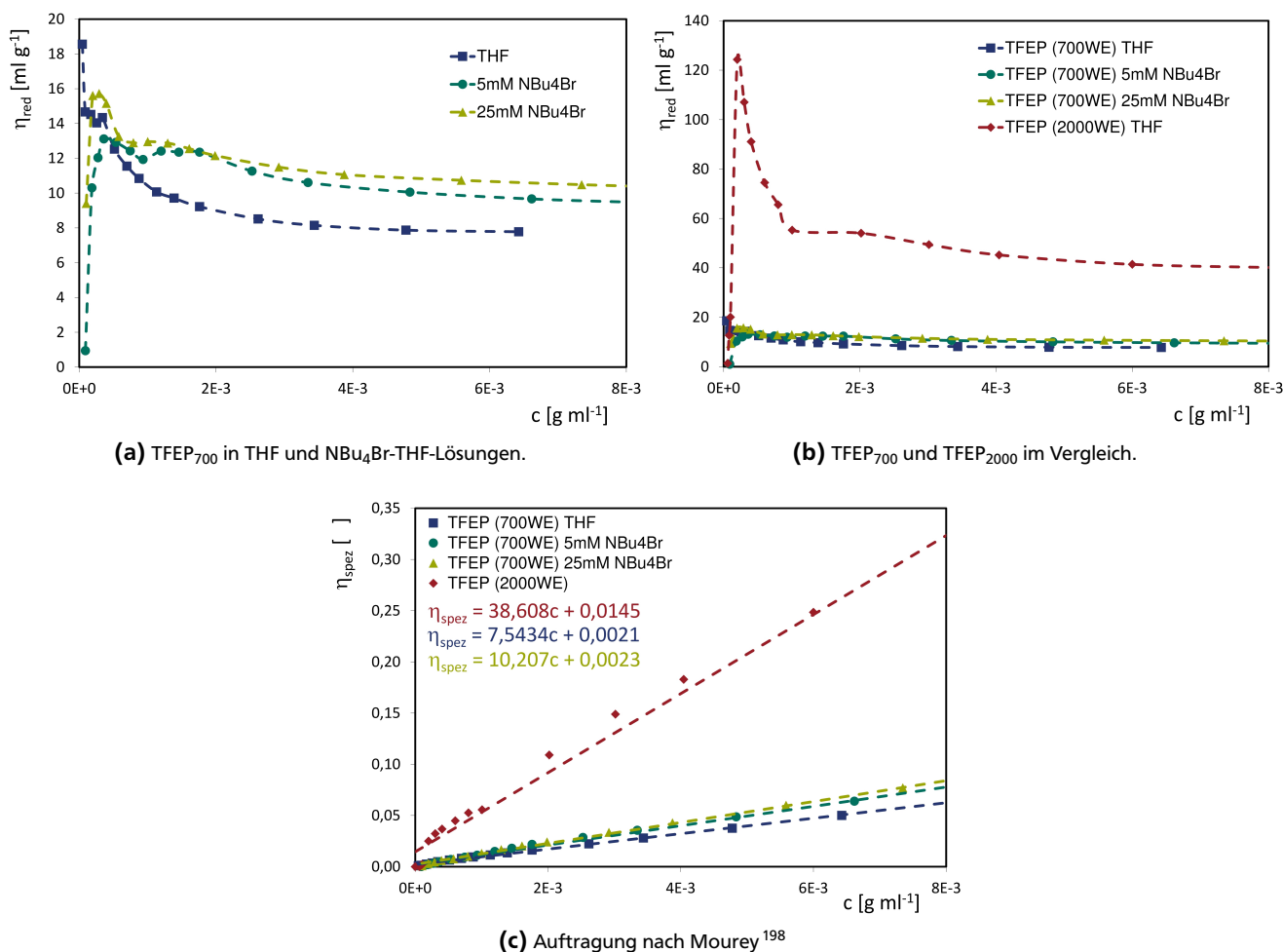


Abbildung 11.13.: TFEP₇₀₀ und TFEP₂₀₀₀ zeigen in THF einen Polyelektrolyteffekt ((a) und (b)), für TFEP₇₀₀ fällt dieser allerdings wesentlich geringer aus. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich auch in der Auftragung von η_{spez} gegen c (c). Diese führt für TFEP₂₀₀₀ zu einem $[\eta]$ von 38.6 ml g^{-1} , während für reines TFEP₇₀₀ nur ein $[\eta]$ von 7.5 ml g^{-1} erhalten werden kann. Die Untersuchung von TFEP₇₀₀ in einer 5 mM NBu₄Br-THF-Lösung (a) zeigte wie aus den Ergebnissen mit MEP **49** erwartet eine Abschwächung des beobachteten Polyelektrolyteffektes (dunkelgrüne Kurve). Die Messung in einer 25 mM NBu₄Br-THF-Lösung zeigte allerdings keinen klaren Effekt.

11.2.8 Zusammenfassung

Die viskosimetrische Untersuchung von MEP 49, MEEP 50 und TFEP 48 hat sich nicht als Methode für schnelle Untersuchungen in der Laborroutine erwiesen. Zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilungen empfiehlt sich trotz der bekannten Schwächen und Randbedingungen die GPC als Analysemethode. Zwar werden durch sie wesentlich zu kleine mittlere Molekulargewichte erhalten und Messungen sind auch nur unter Salzzusatz sinnvoll möglich, aber sie erlaubt dennoch eine relative Abschätzung der Polyphosphazene untereinander mit sehr geringem Zeitaufwand.

Ein anderer Aspekt hat sich allerdings durch die umfangreichen viskosimetrischen Messungen gezeigt: alle Polyphosphazene verhalten sich – in der Ausprägung abhängig von ihren Polymerisationsgraden und Derivatisierungsmethoden – sowohl in wässriger Lösung, als auch in THF wie Polyelektrolyte. Dieses Verhalten ist auf den ersten Blick aus der molekularen Struktur nicht ableitbar, da keines der untersuchten Polyphosphazene Ladungen enthält. Nach dem ausgeschlossen werden kann, dass die polymeranalogen Umsetzungen unvollständig abliefen und so Fehlstellen entlang des Rückgrates verursachten, führte eine Beobachtung bei Messungen unter Salzzusatz zu einem neuen Ansatz. In der Regel ist es beim Umgang mit Polyelektrolyten der Fall, dass die Salzzugabe die beobachtbaren Effekte unterdrückt, für MEP 49 allerdings verstärkte sich der Polyelektrolyt nach der Zugabe von LiCl enorm. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte in der Struktur der Seitengruppen begründet sein. Die Monomereinheiten der Oligoether-substituierten Polymere MEP 49 und MEEP 50 weisen eine große Ähnlichkeit mit offenkettigen Kronenethern, den Podanden auf, die in der Lage sind, Kationen zu komplexieren. LiCl entsteht auch als Beiprodukt während der polymeranalogen Umsetzung von PDCP 3 mit den jeweiligen Li-Alkoholaten und wird nach der erfolgreichen Umsetzung durch wässrige Dialyse von den Polymeren abgetrennt. Eine mögliche Erklärung für den beobachteten Effekt könnte daher in Restmengen an LiCl in den Polymeren liegen, die, von den Seitengruppen komplexiert, diesen Effekt bedingen. Im Folgenden soll daher mit Hilfe zwei verschiedener Methoden ein quantitativer Li^+ -Nachweis versucht werden.

12 Polyphosphazene als Komplexbildner?

Der Ansatz, das Molekulargewicht der Polyphosphazene durch viskosimetrische Untersuchungen (s. Abschnitt 11.2) zu bestimmen, offenbarte ein gänzlich unerwartetes Verhalten dieser Polymere. Diese zeigen im Bereich hoher Verdünnung einen zwar teilweise schwachen, aber deutlichen Polyelektrolyteffekt. Ausgehend von der formalen Struktur der kationisch oder thermisch polymerisierten Polymere war mit diesem Verhalten nicht zu rechnen.

Die Frage nach der Ursache dieses Effektes führte in einer ersten Vermutung zu strukturellen Defektstellen aus der polymeranalogen Umsetzung. Das als Vorläufer gebildete PDPCP 3 ist sehr hydrolyselabil und zersetzt sich bei Kontakt mit Feuchtigkeit zu Phosphorsäure und Ammoniumchlorid (vgl. Abschnitt 7 auf Seite 89). Der PDPCP-Synthese folgt stets eine polymeranaloge Umsetzung zu stabil(er)en Derivaten. Diese polymeranaloge Funktionalisierung birgt trotz aller Optimierung die Gefahr, nicht vollständig abzulaufen. Sollten P-Cl-Gruppen im Polymer verbleiben, könnten diese bei Wasserkontakt hydrolysieren und phosphorsäureanaloge P-OH-Gruppen ausbilden. Diese könnten im Bereich der hohen Verdünnungen, in dem die viskosimetrischen Messungen durchgeführt werden, leicht dissoziieren. In der Untersuchung der Hydrolyseempfindlichkeit der verschiedenen Polyphosphazene (vgl. Abschnitt 7 auf Seite chapter:stabilitätsstudien) und auch in der Optimierung der polymeranalogen Umsetzungen (vgl. Abschnitt 6.2 auf Seite 6.2) hat sich jedoch gezeigt, dass mit großer Sicherheit von einer vollständigen Substitution ausgegangen werden kann.

Der Polyelektrolyteffekt kann, wenn er durch permanente Ladungsträger am Polymerrückgrat hervorgerufen wird, durch die Messung in einer Salzlösung anstelle reinen Lösungsmittels unterdrückt werden. Der Polyelektrolyt verhält sich unter der gleichmäßig hohen Ionenstärke wie ein herkömmliches ungeladenes Polymer. Bei der Untersuchung von MEP 49 in wässriger NBu₄Br-Lösung wurde diese Abschwächung auch beobachtet. Viskosimetrische Messungen in wässrigen LiCl-Lösungen jedoch führten zu einer Verstärkung des Effektes. Während der Anbindung der endgültigen Seitengruppen entsteht LiCl in stöchiometrischen Mengen, das trotz intensiver Reinigung durch wässrige Dialyse in einem gewissen Umfang weiterhin im Polymer vorliegen und diesen Effekt verursachen könnte. Andere Salze kommen während der gesamten Synthese nicht mit den Polyphosphazen in Kontakt.

Bereits seit den 1970er Jahren ist bekannt, dass Polyethylenoxid in der Lage ist, mit Na⁺-Ionen Komplexe zu bilden.^{173–175} Diese Eigenschaft ist die Grundlage für den Einsatz von PEO als Festkörperelektrolyt. Es hat sich gezeigt, dass MEEP 50 bei Dotierung mit Li⁺- oder Ag⁺-Ionen im Vergleich mit PEO um 2–3 Größenordnungen höhere Leitfähigkeiten aufweist.¹⁴⁹ In beiden Fällen ist die Koordinierung der Alkali-Ionen durch die etherischen Sauerstoffatome verantwortlich für die beobachteten Effekte. Diese ausgeprägten attraktiven Wechselwirkungen sind ebenfalls von Kronenethern bekannt.^{176,177} Die Wechselwirkungen sind in diesem Fall bedingt durch die verschiedenen Ringgrößen zudem deutlich selektiver:¹⁷⁸ die stabilsten 1:1-Komplexe bilden die verschiedenen Kronenether mit Alkali-Ionen, deren Ionenradius eine dem Hohlraum vergleichbare Größe aufweist (zum Beispiel [12]Krone-4 mit Li⁺, [15]Krone-5 mit Na⁺ oder [18]Krone-6 mit K⁺). Sind die Ionen dagegen leicht größer, als der Hohlraum des Podanden, so kann die Bildung stabiler 2:1-Sandwichkomplexe beobachtet werden ([12]Krone-4 → Na⁺ ← [12]Krone-4 oder [15]Krone-5 → K⁺ ← [15]Krone-5).

Die molekulare Struktur besonders der oligoethoxysubstituierten Phosphazene MEP 49 und MEEP 50 legt die Vermutung ausgeprägter komplexbildender Eigenschaften gegenüber Kationen im Sinne von Kronenethern nahe. Eine weitergehende Salzzugabe würde damit durch fortschreitende Komplexierung eine Verstärkung des Polyelektrolyteffektes bedeuten, wie sie auch experimentell beobachtet wird. Rückstände von LiCl aus der polymeranalogen Umsetzung könnten also verantwortlich für diese Beobachtung sein. Diese Vermutung würde jedoch bedeuten, dass die Reinigungsleistung der Dialyse, die erst nach Erreichen einer Leitfähigkeit des Dialysewassers im Bereich von VE-Wasser beendet wird, nicht ausreicht, um das als Beiprodukt entstehende LiCl abzutrennen. Vereinzelt sind in der Literatur Aussagen zu finden, die dies bestätigen.¹⁷¹

Nun ist es allerdings so, dass auch solche Polyphosphazene Effekte zeigen, die *keine* zur Komplexbildung fähigen Seitengruppen tragen. Es könnte also sein, dass auch das Rückgrat dazu in der Lage ist. Einen Hinweis darauf lieferten MÖLLER und ESSWEIN.²¹⁰ Sie beschrieben ihre Versuche zur Koordination von Li⁺-Ionen in der Polymerisationslösung von Ethylenoxid. Der Einsatz reiner anorganischer Li⁺-Salze habe nicht funktioniert, da Li⁺ zu stark an sein Anion binde. Gute Ergebnisse habe es nur mit den höheren Alkaliionen gegeben. Der Zusatz von Kronenether hätte die Ausbeuten zwar schon deutlich verbessert, der wirkliche Durchbruch sei aber auf den Einsatz von Phosphazen-Basen zurückzuführen. Die von ihnen angeführten Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die Koordinierung hier durch die Phosphazen-Base geschieht. Diese besteht aus einem reinen P-N-Gerüst, das Alkylsubstituenten trägt. Die Koordinierung konnte also nur durch die N-Atome im Gerüst der Base gegeben sein. Es ist zu vermuten, dass diese Koordination nicht nur alkylsubstituierten Phosphazen-Basen zuzuschreiben ist, sondern auch auf die höhermolekulare Polyphosphazene übertragen werden kann.

Unabhängig von der komplexierenden Gruppe innerhalb der Molekülstrukturen würde dies bedeuten, dass LiCl-Rückstände enthalten sein und auch nachweisbar sein müssten. Diese Vermutung soll im Folgenden mithilfe der Atom-Absorptions-Spektroskopie und der quantitativen Li-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Zur Untersuchung konnten

nicht die „Hochpolymere“ MEP₇₀₀ und MEEP₇₀₀ herangezogen werden. Aus diesem Grund wurden speziell für diese Messungen Modellpolymere MEP₂₀ und MEEP₂₀ hergestellt. Die zugrundeliegenden Syntheseschritte waren allerdings vollständig identisch.

12.1 Atomabsorptionsspektrometrie AAS

Die Atomabsorptionsspektrometrie AAS stellt ein bewährtes Messverfahren der Elementanalytik dar. Mit ihrer Hilfe können die Gehalte verschiedener Elemente im ppm- und ppt-Bereich sicher qualitativ und quantitativ bestimmt werden.

Grundlage der AAS ist die Beobachtung, dass freie Atome – das heißt Atome in der Gasphase – durch Energiezufuhr vom Grundzustand in angeregte Zustände überführt werden können. Die absorbierte Energie wird zeitversetzt durch Fluoreszenz in den gleichen Wellenlängen reemittiert. Diese Absorption (und Re-Emission) von Energie in bestimmten Quanten und auch bei definierten Wellenlängen ist charakteristisch für jedes einzelne Element und liefert so zunächst die Möglichkeit eines qualitativen Nachweises. Darüber hinaus kann durch vergleichende Messungen mit Standards bekannter Konzentration über die Extinktion A (engl. Absorbance) auch der Gehalt an einem bestimmten Element ermittelt werden.

Der Aufbau eines Atomabsorptionsspektrometers ist in Abb.12.1 dargestellt. Die elementspezifische Primärstrahlquelle emittiert elektromagnetische Strahlung in einem Bereich, der demjenigen des zu untersuchenden Elementes entspricht. Meist handelt es sich hierbei um eine Hohlkathoden- oder elektrodenlose Entladungslampe. Im angeschlossenen Atomisator wird die Probe, die auf ein bestimmtes Element hin untersucht werden soll, verdampft. Zwei Methoden sind hier Standard, zum Einen die auch in dieser Arbeit verwendete Flammenmethode, zum Anderen die Verdampfung im Graphitrohrföfen, auf die an dieser Stelle aber nicht näher eingegangen werden soll. Je nach Atomisierbarkeit eines Elementes wird mit Ethin als Brenngas und verschiedenen Oxidationsgasen gearbeitet, um die Elemente aus ihren Verbindungen in „freie“ Atome im Grundzustand zu überführen. Für eine Vielzahl an Elementen sind Temperaturen um 2300 °C ausreichend, die durch Verbrennung mit reiner Luft erreicht werden. Einige schwerere Elemente, die stabilere Oxide bilden, benötigen für diesen Vorgang höhere Flammentemperaturen um 3000 °C. Diese höheren Temperaturen werden üblicherweise durch die Verbrennung mit Lachgas erzielt.

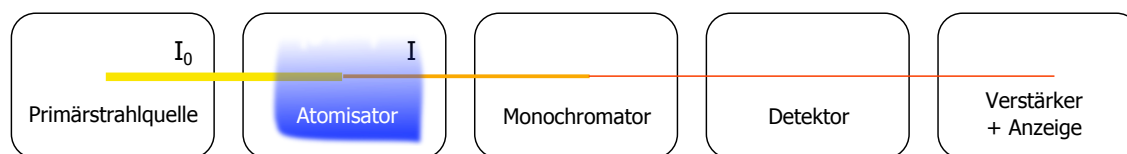


Abbildung 12.1.: Genereller Aufbau eines AAS-Spektrometers. Die von der Primärstrahlquelle emittierte Strahlung der Intensität I_0 wird während der Passage der „Atomwolke“ (Atomisator) auf die Intensität I geschwächt. Der Monochromator wählt eine für das zu bestimmende Element charakteristische Wellenlänge aus, deren Intensität im Detektor aufgenommen und in der Anzeige ausgegeben wird.

Beim Durchgang durch diese „Atomwolke“ verliert die Strahlung der Intensität I_0 durch Anregung der Atome auf höhere Energieniveaus an Intensität und wird auf I abgeschwächt. Die Energie-Absorption ist dabei um so höher, je mehr Atome vorhanden sind und angeregt werden können. Das LAMBERT-BEERSCHE-GESETZ (Gl. 12.1) beschreibt diese Zusammenhänge und stellt die Grundlage für die Auswertung dar. Nach dieser Beziehung ist die Extinktion A definiert als der Logarithmus des Quotienten aus der Intensität der eingehenden Strahlung I_0 und der abgeschwächten Intensität I nach dem Passieren der Flamme. Über den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ und die Dicke des Absorptionsweges d besteht zudem eine Proportionalität zur molaren Konzentration c .

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (12.1)$$

Zur experimentellen Bestimmung der Menge eines Elementes wird die zu untersuchende Probe in einem wässrigen Medium gelöst. Die Konzentration sollte dabei so abgeschätzt werden, dass sie innerhalb der Kalibrationsspanne liegt, die durch die Konzentrationen der Standardlösungen sowie der Bezugslösung (meist reines Wasser als Referenz) aufgespannt wird. In diesem Bereich besteht in der Regel ein linearer Zusammenhang zwischen der Extinktion A und der molaren Konzentration c , über den durch die gemessene Intensität der unbekannten Probe auch deren Konzentration bestimmt werden kann.

Für exakte Analysen der Elementanteile sollte sichergestellt sein, dass die Kalibrationslösungen der Analytlösung möglichst ähnlich sind, also neben dem zu bestimmenden Element in bekannten Konzentrationen auch sämtliche anderen Bestandteile enthalten. Auftretende chemische und physikalische Unterschiede können sich in den gemessenen Intensitäten auswirken und unter Umständen Ursache großer Fehler sein. Eine der möglichen Fehlerquellen liegt in organischen

Verunreinigungen, die bei der Zerstäubung des Analyten in der Flamme Auslöser zu niedriger Extinktionen sein können. Solche Verunreinigungen resultieren im Allgemeinen aus Resten organischer Lösungsmittel. In diesem Fall enthält die Analytlösung deutliche Anteile der Phosphazene-Polymere MEP 49 und MEEP 50 (s. Tab. 12.2). Es gibt allerdings eine Möglichkeit, zuverlässiger zu kalibrieren. Nach der Additionsmethode wird der Element-Gehalt in etwa abgeschätzt und vier weitere Lösungen angesetzt, deren Li-Anteil etwa 1.5-fach, doppelt, drei und vierfach so groß ist, wie in der Analysenlösung. Die Bestimmung der zugehörigen Extinktionen lässt dann den Schluss auf den ursprünglichen Gehalt zu.

Trotz dieser offensichtlichen Beeinträchtigung werden für die Kalibration reine LiX-Salzlösungen in Form kommerziell erhältlicher Maßlösungen eingesetzt, deren Konzentrationen auf drei Nachkommastellen definiert sind (1.0, 1.5, 2.0, 2.5 und 3.0 mg l⁻¹). Zur Einschätzung des Fehlers und zum Abgleichen der Ergebnisse wird als zweite Analysenmethode die quantitative Li-NMR herangezogen (s. Abschnitt 12.2).

Tabelle 12.1.: Abgetrennte Mengen an Li⁺ durch Dialyse, Restgehalte und Einschätzung eines möglichen Effektes

Reinigungsgrad [%]	n _{Li,Rest} [mmol]	n _{Li} :n _{ME}	Effekt?
90.0	9,00	1:2.2	sehr hoher Restgehalt an Li ⁺ , die Reinigungsleistung der Dialyse sollte besser sein
99.0	0.90	1:22	Menge ist groß genug, um einen Effekt zeigen zu können, auch der Reinigungsgrad könnte besser sein
99.9	0.09	1:222	sehr wenige Äquivalente, bei 700 WE pro Kette entspräche das 3–4 Li ⁺ , diese Menge ist zu gering, um einen Effekt auszulösen.

Eine erste grobe Einschätzung der Li-Anteile in Relation zu den in der Viskosimetrie beobachteten Polyelektrolyteffekten ist in Tab. 12.1 dargestellt. Für die Reinigungsgrade der Polymere durch Dialyse wurde hierzu ein Bereich angenommen, der sich über drei Größenordnungen erstreckt. Eine Abtrennung von 90.0 % des ursprünglichen Li-Gehaltes führt zu einem Restanteil von einem Li in etwa jeder zweiten Wiederholungseinheit. Diese sehr hohe Menge ist nicht realistisch, die Reinigungsleistung der Dialyse sollte deutlich besser sein. In den viskosimetrischen Messungen wurde mit einer gezielten Salzzugabe die Wirkung von einem LiCl pro WE im Maximum des Effektes untersucht und es zeigt an dieser Stelle keine Differenz. Wahrscheinlicher in Bezug auf die Reinigungsleistung der Dialyse sind die Annahmen, dass 99.0 oder 99.9 % der ursprünglichen Li-Menge abgetrennt werden konnten. Die Besetzung jeder 20. Wiederholungseinheit könnte den Effekt vermutlich erklären, jede 200. Wiederholungseinheit allerdings bedeutet eine deutlich zu niedrige Substitution und damit den Ausschluss von LiCl-Restmengen als Ursache für den beobachteten Polyelektrolyteffekt.

Vor diesem Hintergrund wurde eine mittlere Reinigungsleistung von 99.0 % angenommen und die Konzentrationen der Messlösungen so eingestellt, dass sie im Bereich der Standardlösungen liegen sollten. Die erhaltenen Extinktionen führten zu Konzentrationen weit unterhalb von 1 g ml⁻¹ und folglich auch einem deutlich niedrigeren Li-Gehalt im Polymer als angenommen. Die Ergebnisse einer erneuten Messung höher konzentrierter Polymerlösungen sind in Abb. 12.2 aufgetragen, die Auswertung (s. Tab. 12.2) ergibt dabei Reinigungsgrade um 99.9 % und damit einen zu geringen Li⁺-Gehalt, um diesen Effekt auszulösen. Pro Wiederholungseinheit liegen die Zahlen an Li⁺-Ionen bei etwa 1:600 für MEP 49 sowie bei etwa 1:200 für MEEP 50. Überträgt man diese Werte für MEP₂₀ und MEEP₂₀ auf die „Hochpolymere“ MEP₇₀₀ und MEEP₇₀₀, so bedeutet das etwas mehr als ein Li⁺ pro MEP-Kette und etwas mehr als drei pro MEEP-Kette. Die erhaltenen Besetzungsdichten Li:WE sind so gering, dass sich daraus keine Begründung für die beobachteten Polyelektrolyteffekte ableiten lässt. Der geringe Unterschied zwischen den für beide Polymere erhaltenen Werten liegt vermutlich innerhalb der Fehlergrenzen, es kann daher kaum von einer besseren Koordination durch die längere Seitenkette gesprochen werden. Es scheint mit dieser Analyse jedoch sicher, dass die Dialyse als Reinigungsmethode ausgesprochen gut funktioniert und die aus der Synthese stammenden Li-Salze zu annähernd 100 % abgetrennt werden können.

Tabelle 12.2.: Einwaagen und Auswertung der AAS

	m _{Polymer} [mg]	V _{H₂O} [ml]	c _{ME} [mmol l ⁻¹]	c _{Li} [mg l ⁻¹]	c _{Li} [mmol l ⁻¹]	n _{Li} : n _{ME} []	Reinigungsgrad [%]
MEP	139.6	10.24	69.889	0.768	0.111	1:632	99.968
MEEP	131.8	30.31	15.351	0.549	0.079	1:194	99.897

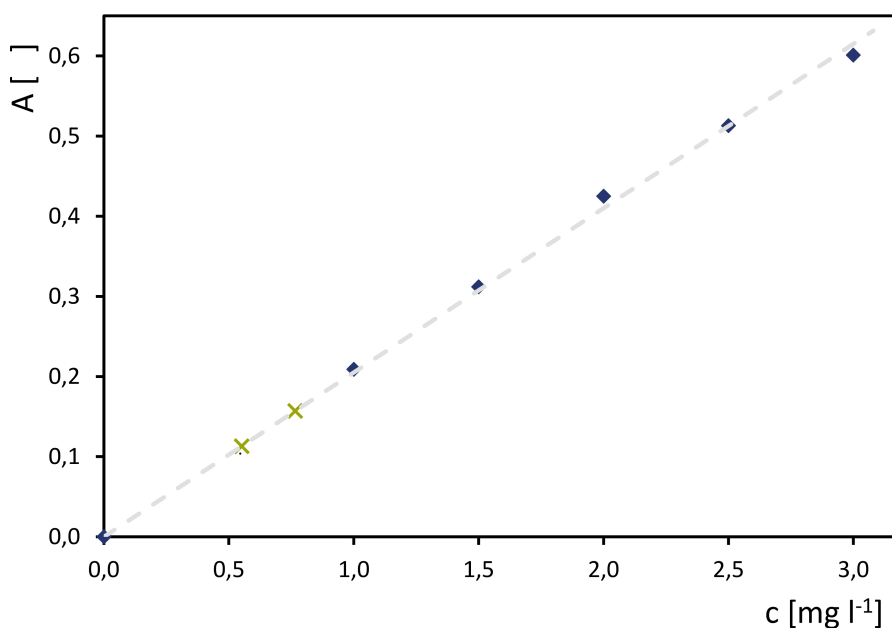


Abbildung 12.2.: Auftragung der gemessenen Extinktionen über die (bekannten) Konzentrationen. Die Werte der Standardlösungen sind blau dargestellt und zeigen die erwartete lineare Abhängigkeit $A = K \cdot c$. Die Extinktionen der beiden Polyphosphazene, MEP 49 und MEEP 50 liegen im unteren Bereich der Kalibrationsgeraden und lassen eine Ableitung der entsprechenden Li^+ -Ionenkonzentration zu.

12.2 Quantitative Li-NMR-Spektroskopie

Lithium besitzt mit ^6Li und ^7Li zwei NMR-aktive Kerne.²¹¹ Trotz eines Spins von 1 hat ^6Li ein sehr niedriges Quadrupolmoment und zeigt scharfe Signale. Dieser Vorteil geht jedoch einher mit einer niedrigen Empfindlichkeit, ähnlich ^{13}C . ^7Li besitzt einen Spin von 3/2 und ein stärkeres Quadrupolmoment, dafür eine bessere Empfindlichkeit in einer ähnlichen Größenordnung wie ^1H , die erhaltenen Signale sind jedoch breiter als für ^6Li . Kennzeichnend für beide Kerne ist, dass die chemische Verschiebung nur bedingt zu Strukturaufklärung herangezogen werden kann, hier sind Kopplungsspektren besser geeignet.²¹² Quantitative Bestimmungen von Li^+ -Gehalten allerdings sind gut realisierbar.

Abb. 12.3 zeigt die Auftragung der aus der ^7Li -NMR-Spektroskopie erhaltenen relativen Intensitäten in Abhängigkeit der Li^+ -Konzentration. Hierzu wurden nach der Auswertung der AAS drei Referenzproben mit 0.01, 0.05 und 0.10 mg Li pro NMR-Probe in D_2O angesetzt und vermessen. Im von ihnen aufgespannten Konzentrationsbereich sollten die Li^+ -Konzentrationen der Polymerproben liegen, was sich nach den Messungen bestätigte. Die Fläche unterhalb des Signals der mittleren Probe wurde als Referenz auf den Wert 1 festgelegt, die gemessenen Intensitäten der anderen Proben werden auf sie bezogen. Die Kalibrationsgerade verläuft durch den Ursprung des Koordinatensystems, da eine Konzentration von $c_{\text{Li}}=0$ auch einer Nullabsorption entspricht.

Tabelle 12.3.: Einwaagen und Auswertung der Li-NMR-Spektroskopie

	m_{Polymer} [mg]	$m_{\text{H}_2\text{O}}$ [mg]	c_{Li} [$\frac{\text{mg Li}}{\text{g Lsg}}$]	n_{Li} [μmol]	n_{ME} [mmol]	$n_{\text{Li}:n_{\text{ME}}}$ []]	Reinigungsgrad [%]
MEP	105.3	741.1	0.019	2.74	0.854	1:312	99.936
MEEP	102.1	639.0	0.033	4.76	0.486	1:102	99.804

Tab. 12.3 gibt einen Überblick über die eingesetzten Polymermengen und die aus der NMR-Analyse erhaltenen Werte für die Li^+ -Anteile. Dabei zeigte sich eine recht gute Übereinstimmung der Werte aus der AAS und der quantitativen ^7Li -NMR-Spektroskopie. Beide Methoden zeigen für MEEP 50 etwa den dreifachen Gehalt an Li im Vergleich zu MEP. Insgesamt liegen die durch die Li-NMR erhaltenen Mengen um den Faktor 3 über den durch AAS ermittelten. Die Abweichung könnte die Vermutung bestätigen, dass die AAS bedingt durch den Gehalt an Polymer in den Untersuchungslösungen einen zu niedrigen Li-Gehalt generiert hat, wie es für Matrixinterferenzen mit organischen Bestandteilen nicht unbekannt ist.²¹³

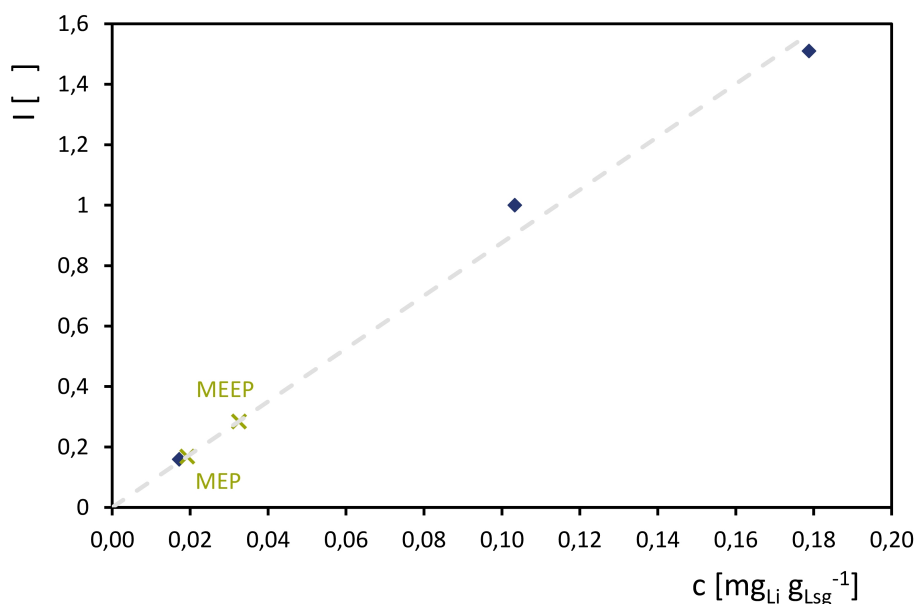


Abbildung 12.3.: Auswertung der quantitativen Li-NMR. Aufgetragen sind die relativen Intensitäten der Proben untereinander über der Li^+ -Konzentration. Drei Standardproben bekannten Gehaltes liegen der Kalibrationsgeraden zugrunde. Die Fläche unterhalb des Signals der mittleren Probe wird als Referenz auf den Wert 1 festgelegt, die gemessenen Intensitäten der anderen Proben werden auf sie bezogen. Die Kalibrationsgerade verläuft durch den Ursprung des Koordinatensystems, da eine Konzentration von $c_{\text{Li}} = 0$ auch einer Nullabsorption entspricht. Die Konzentrationen der beiden Polymerproben liegen innerhalb des aufgespannten Bereiches.

12.3 Zusammenfassung der Ergebnisse aus AAS und ^7Li -NMR

Atomabsorptionsspektroskopie und ^7Li -NMR ergaben beide Reinigungsleistungen für die Dialyse im Bereich von 99.9 %. In dieser Größenordnung bedeutet dies für Polymere mit 700 Wiederholungseinheiten die Besetzung mit einem bis maximal sieben Li^+ -Ionen pro Polymermolekül (MEEP 49: AAS 1 Li^+ pro 200 WE, Li-NMR 1 Li^+ pro 100 WE, MEP 50: AAS 1 Li^+ pro 600 WE, Li-NMR 1 Li^+ pro 300 WE). Es kann mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden, dass diese geringe Beladung für diesen Effekt verantwortlich ist.

Eine zweite Ursache könnte, wie von Möller und Eßwein²¹⁰ beobachtet und von Schwesinger^{80,81,84,85} für die Phosphazenenbasen beschrieben, im molekularen Aufbau der Phosphazene an sich begründet liegen. Die Stickstoffatome der Phosphazene scheinen – besonders im P–N-Gerüst – eine kooperative basische Wirkung zu besitzen. Diese könnte ebenso für den beobachteten Effekt verantwortlich sein.

Bevor in Kapitel 13 auf Seite 183 dieser Vermutung nachgegangen werden soll, wird zunächst mittels DSC-Messungen von $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ in MEEP 50 untersucht, welche Wirkung gelöstes Salz auf das Oligoether-substituierte MEEP im „festen“ Zustand hat. Löst sich das zugesetzte Salz im Polymer, oder bilden sich getrennte Phasen aus?

12.4 Einfluss von gelöstem Salz im Polymer in Substanz

Wie es sich in den viskosimetrischen Untersuchungen von MEP 49 zeigte (vgl. Abschnitt 11.2.6 auf Seite 170), bewirkt die Zugabe von Li-Salz zum Oligoether-substituierten Polymer einen bemerkenswerten Anstieg des hydrodynamischen Volumens in Lösung. Dieser Effekt ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf die Komplexbildung der Li^+ -Kationen durch die Seitengruppen zurückzuführen. Die Oligoether zeigen eine große strukturelle Ähnlichkeit sowohl zu Kronenethern bzw. den offenkettigen Podanden,^{176,177} als auch zu Polyethylenoxid,^{173–175} die beide für ihre Fähigkeit bekannt sind, mit Alkaliionen stabile Komplexe auszubilden. MEEP 50 selbst findet in der Literatur Erwähnung für seine Eignung als Festkörperelektrolyt.^{214,215}

Mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie können Proben auf ihr thermisches Verhalten hin untersucht werden. Jegliche Änderungen in der inneren Struktur sind dabei mit einer Wärmeaufnahme oder Wärmeabgabe verbunden, die mit Hilfe der DSC verfolgt werden können. Eine wesentliche Größe für Polymere stellt hier die Glasübergangstemperatur T_g dar, die den Übergang von einem Feststoff in einen gummiartigen Zustand kennzeichnet.¹⁹⁶ Zuvor „eingefrorene“ Kettensegmente zeigen oberhalb T_g eine Beweglichkeit, die diesen Wechsel auch makroskopisch sichtbar macht.

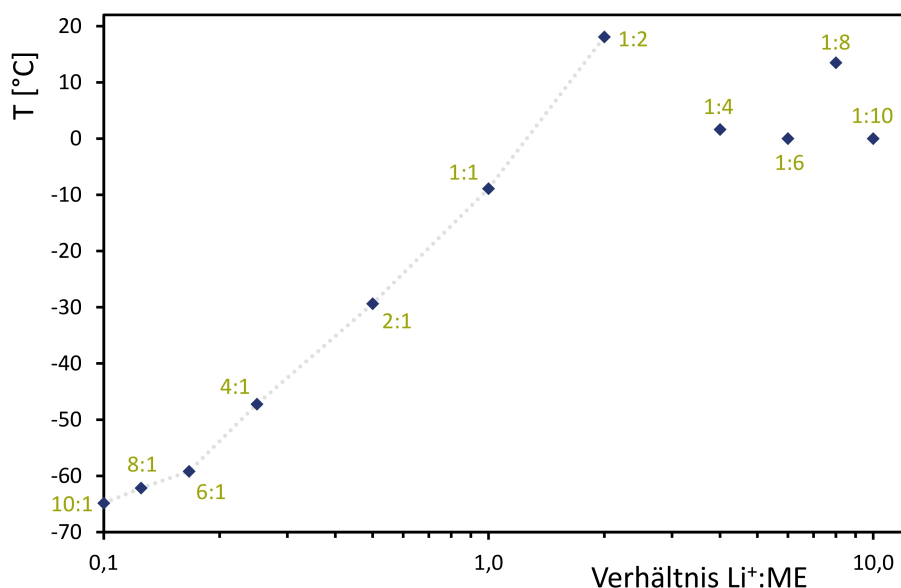


Abbildung 12.4.: Verlauf der Glasübergangstemperaturen T_g von MEEP 50 in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge an LiSO_3CF_3 . Der stetige Anstieg bis zu einem Verhältnis von 2 Li^+ pro Monomereinheit ist stimmig mit dem makroskopischen Erscheinungsbild (siehe Tab.12.4). Unter Beibehaltung der Homogenität der Probe kann zunächst eine zunehmende Festigkeit beobachtet werden. Ab 4 Li^+ pro ME werden die Polymer-Salz-Gemische zunehmend heterogener, was sich auch in in etwa gleichbleibenden T_g äußert.

MEEP₇₀₀ 50 ist in reiner Form ein honigviskoses, klares und meist leicht cremefarbenes Polymer. Zur Untersuchung des Verhaltens unter Salzzusatz wird MEEP 50 in THF gelöst und mit verschiedenen Mengen an LiSO_3CF_3 versetzt (siehe Tab. 12.4). In der DSC zeigt sich nach dem Entfernen des Lösungsmittels ein Anstieg der T_g des Polymers mit steigendem Li^+ -Gehalt. Abb. 12.4 zeigt den Verlauf der Glasübergangstemperaturen T_g von MEEP 50 in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge an LiSO_3CF_3 . Der stetige Anstieg bis zu einem Verhältnis von 2 Li^+ pro Monomereinheit ist stimmig mit dem makroskopischen Erscheinungsbild (siehe Tab.12.4). Unter Beibehaltung der Homogenität und der Klarheit der Probe kann zunächst eine zunehmende Festigkeit beobachtet werden. Zwei LiSO_3CF_3 pro Wiederholungseinheit bedingen bereits eine Trübung, alle weiteren Proben mit Salzüberschuss sind heterogener Natur und bestehen aus einer spröden kristallinen Basis mit einem zähflüssigen Polymerüberzug, was sich auch in in etwa gleichbleibenden T_g äußert.

Die erhaltenen Daten belegen, dass MEEP 50 über einen weiten Bereich von 0.1 Li^+ pro Monomereinheit bis 1 Li^+ pro Monomereinheit in der Lage ist, Li^+ auch als „Festkörper“ zu lösen. Betrachtet man die molekulare Struktur des Polymers und vergleicht diese mit den Kronenethern, so ist eine Monomereinheit von MEEP 50 gerade um eine Ethoxyeinheit zu groß, um genau passend für Li^+ zu sein. Die „Kapazität“ der Einheit würde für das größere Na^+ passen. Zwischen einem und zwei Li^+ passiert, wie in der DSC und makroskopisch zu beobachten, ein Übergang von einer echten Lösung hin zu der Ausbildung einer zweiten Phase. Diese Beobachtung korreliert mit dieser postulierten „Kapazität“ pro Monomereinheit – ein Li^+ ist gerade noch zu wenig, zwei Li^+ sind bereits zu viele.

Auch Trifluorethoxy-substituierte Polyphosphazene scheinen in der Lage zu sein, Kationen komplexieren zu können. In dieser Arbeit wurde bei der polymeranalogen Umsetzung von PDCP 3 mit den Li- und Cs-Alkoholaten beobachtet (vgl. Abschnitt 9.3.1 auf Seite 141), dass der Einsatz von Cs-Alkoholaten zu völlig anderen makroskopischen Eigenschaften führt, als der Einsatz von Li-Alkoholaten. Es ist zu vermuten, dass diese Änderung durch Rückstände an Cs^+ verursacht werden, die sich auch durch Dialyse nicht quantitativ abtrennen lassen. Nach dem HSAB-Prinzip ist die Kombination der ladungsdichten Li^+ -Ionen mit den Sauerstoffatomen der Oligoethoxy-Seitengruppen eine passende Kombination. Passender für das eher weiche Cs^+ -Ion wären die Stickstoffatome aus dem Polymerrückgrat. Auch vor dem Hintergrund der Phosphazenenbasen^{80,81,84,85} erscheint diese Möglichkeit durchaus wahrscheinlich. Im folgenden Kapitel soll dieser Möglichkeit in pH-Titrationen an MEP 49, MEEP 50 und dem ME-Trimer 45 im Vergleich zur P4-Base nach Schwesinger nachgegangen werden.

Tabelle 12.4.: Übersicht der DSC-Experimente. MEEP 50 wird in THF gelöst und mit verschiedenen Mengen an LiSO_3CF_3 versetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels zeigt sich in der DSC ein Anstieg der Glas­temperatur des Polymers mit steigendem Li^+ -Gehalt. Auch makroskopisch kann eine Änderung der Eigenschaften wahrgenommen werden. Beginnend beim reinen Polymer ist bis zur 1:1-Probe ein kontinuierlicher Viskositätsanstieg bei gleichbleibender Klarheit festzustellen. 2 LiSO_3CF_3 pro Wiederholungseinheit bedingen bereits eine Trübung, alle weiteren Proben mit Salzüberschuss sind heterogener Natur und bestehen aus einer spröden kristallinen Basis mit einem zähflüssigen Polymerüberzug.

Probe	MEEP [Äq]	LiSO_3CF_3 [Äq.]	T_g [°C]	Struktur
MEEP pur	pur	0	−74.57	klar, flüssig wie Honig
1 Li 10 ME	10	1	−64.84	klar, flüssig wie Honig
1 Li 8 ME	8	1	−62.16	klar, Viskositätsanstieg
1 Li 6 ME	6	1	−59.19	klar, weiterer Viskositätsanstieg
1 Li 4 ME	4	1	−47.24	klar, sehr dickflüssig
1 Li 2 ME	2	1	−29.38	klar, wachsartig
1 Li 1 ME	1	1	−8.91	klar, sehr hartes Wachs
2 Li 1 ME	1	2	18.08	wird milchig, bildet ablösbaren Film, wei- che Oberfläche
4 Li 1 ME	1	4	1.61	sphärisch-kristalline und spröde Basis, oben weiche Phase
6 Li 1 ME	1	6	–	sphärisch-kristalline und spröde Basis, oben weiche Phase
8 Li 1 ME	1	8	13.50	sphärisch-kristalline und spröde Basis, oben weiche Phase
10Li 1 ME	1	10	–	sphärisch-kristalline und spröde Basis, oben weiche Phase, insgesamt volumi- nöser als die 8:1-Probe



13 Protonenaffinität von Phosphazenen

Die Anwendung der Viskosimetrie zur Bestimmung der Molekulargewichten zeigte, dass alle untersuchten Polyphosphazene einen – wenn auch verschieden stark ausgeprägten – Polyelektrolyteffekt aufwiesen (siehe Abschnitt 11.2 auf Seite 162). Die formale Struktur der Polymere ließ dieses Verhalten nicht erwarten und dessen Auftreten führte so zu einer näheren Betrachtung der strukturellen Besonderheiten der Polyphosphazene.

Eine erste Deutung orientierte sich an den synthetischen Gegebenheiten: dem Aufbau der Polyphosphazene in einer mehrstufigen Reaktionsfolge. Bis in den letzten Schritt hinein, dem polymeranalogen Austausch der Cl-Substituenten gegen die gewünschten endgültigen Seitengruppen, besteht eine erhebliche Hydrolyselabilität der Vorläufer-Polyphosphazene. Sollte dieser letzte Umsetzungsschritt unvollständig ablaufen, würden im resultierenden Polymer P-OH-Gruppen existieren, die für den Polyelektrolyteffekt durch Dissoziation im hochverdünnten Konzentrationsbereich verantwortlich sein könnten. Ein solches Polyelektrolytverhalten kann im Allgemeinen durch die Zugabe von Salz unterdrückt werden: die erhöhte Ionenstärke verhindert im hochverdünnten Bereich die Dissoziation der P-OH-Gruppen und simuliert das Vorliegen eines ungeladenen Polymers. Die optimierte Syntheseführung der polymeranalogen Umsetzung und die aus den Umsetzungen erhaltenen ^{31}P -NMR-Spektren sprachen allerdings eindeutig gegen diese Vermutung.

Die Verstärkung des Effektes durch LiCl, wie er für MEP 49 beobachtet wurde, legte nahe, dass die Oligoether-Seitengruppen ähnlich wie Kronenether oder PEO in der Lage sein könnten, Li^+ -Ionen zu komplexieren. Die zunehmende Verdünnung in den viskosimetrischen Messungen würde eine konzentrationsbedingte Dissoziation ihrer Gegenionen und so das polyelektrolytartige Verhalten verursachen. Eine weitergehende Salzzugabe würde folglich durch fortschreitende Komplexierung eine Verstärkung des Polyelektrolyteffektes bedeuten, wie sie auch experimentell beobachtet wird.

Die Ursache des Effektes könnte in diesem Szenario in Salzurückständen aus der polymeranalogen Umsetzung zu finden sein. Während der Anbindung der endgültigen Seitengruppen entsteht LiCl, das trotz intensiver Reinigung in einem gewissen Umfang weiterhin im Polymer vorliegen und diesen Effekt verursachen könnte. Andere Salze kommen während der gesamten Synthese nicht mit den Polyphosphazenen in Kontakt.

Vor diesem Hintergrund stellte sich die Frage nach einer quantitativen Bestimmung des Li^+ -Gehaltes. Die Anwendung gleich zweier spektroskopischer Methoden, AAS (siehe Abschnitt 12.1) sowie Li-NMR (siehe Abschnitt 12.2) verdeutlichte aber die hohe Qualität der zur Reinigung verwendeten Dialyse. Demnach enthalten MEP₇₀₀ 49 und MEEP₇₀₀ 50 pro Polymerkette zwischen einem und sieben Li^+ -Ionen, zu wenig, um einen nennenswerten Effekt zu verursachen.

Was also ist für den im Reinzustand der Polymere nachweisbaren Polyelektrolyteffekt ursächlich?

Der in diesem Abschnitt diskutierte Ansatz entstammt einer anderen Forschungsrichtung in der Literatur: der Suche nach starken nicht-nucleophilen Basen für die organische Synthese. Schwesinger entwickelte in diesem Rahmen eine Reihe verschiedener Phosphazenenbasen, die als die stärksten Basen gelten, die derzeit in der organischen Chemie verfügbar sind.^{81,85} Diese Superbasen zeigen eine mit wachsender Zahl der verknüpften $[\text{P}=\text{N}]$ -Einheiten an Stärke zunehmende Basizität mit $\text{pK}_{\text{B-H}^+}$ -Werten zwischen 24 und 47.^{80,85} Die Schwesingerbase $\text{P}_4\text{-}^t\text{Bu}$ 11a (siehe Abb. 13.1) ist die bekannteste mit einem $\text{pK}_{\text{B-H}^+}$ -Wert von 42.7. Die Basizität dieser Phosphazenenbasen ist vermutlich als kooperative Eigenschaft der $[\text{P}=\text{N}]$ -Struktureinheiten zu betrachten. Fraglich ist damit, ob diese Kooperation als verbindendes Merkmal aller Phosphazene verstanden werden kann und ob diese Eigenschaft auch auf die hier untersuchten Polyphosphazene zutrifft.

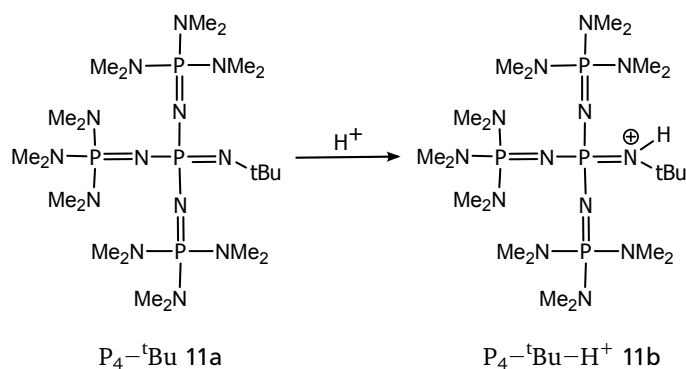


Abbildung 13.1.: Die Phosphazenenbase $\text{P}_4\text{-}^t\text{Bu}$, auch bekannt als Schwesingerbase, gehört zu den stärksten organischen Basen überhaupt. Der $\text{pK}_{\text{B-H}^+}$ -Wert der korrespondierenden Säure $\text{P}_4\text{-}^t\text{Bu-H}^+$ beträgt 42.7.⁸⁰

13.1 pH-Titrationsen an Oligoethoxysubstituierten Trimeren und Polymeren

Zur Untersuchung des Verhaltens der Polyphosphazene in wässriger Lösung können nur die wasserlöslichen Vertreter MEEP 50 und MEP 49 sowie das als Modell untersuchte ME-Trimer 45 herangezogen werden. Als Referenz wird darüber auch die P4-Base untersucht und alle Titrationsen zusätzlich gegen reines Wasser durchgeführt.

Alle Messungen wurden zunächst unter Atmosphärenbedingungen durchgeführt. Wie es sich zeigte, war es allerdings zur Untersuchung des reinen Phosphazene-Anteils an den Effekten notwendig, die pH-Messungen unter Argon zu wiederholen.

13.1.1 pH-Werte wässriger Lösungen von MEEP 50, MEP 49 und ME-Trimer 45

Die wässrigen Lösungen der untersuchten Phosphazene zeigten deutlich voneinander verschiedene pH-Werte. Tabelle 13.1 fasst die erhaltenen Werte für die Messungen unter Atmosphärenbedingungen und unter Argon zusammen. Zu den jeweiligen pH-Werten sind auch die entsprechenden Konzentrationen angegeben. Als Referenz dient für diese sehr empfindlichen Untersuchungen nicht normales VE-Wasser, sondern Reinstwasser. Dieses weist unter Luft einen pH-Wert von 6.161, unter Argon von 6.308 auf, ist also leicht sauer. Die wässrige Lösung der P4-Base besitzt an der Luft mit 12.069 sowie unter Argon von 11.351 die höchsten pH-Werte, dicht gefolgt vom cyclischen ME-substituierten Trimer 45, das unter Atmosphärenbedingungen einen pH-Wert von 10.748 zeigt. Beide Polymere hingegen zeigen saure pH-Werte von 4.794 an der Luft bzw. 4.688 unter Argon für MEP 49 sowie 4.181 an der Luft für MEEP 50.

Tabelle 13.1.: Erhaltene Werte für die pH-Messungen von Reinstwasser sowie den wässrigen Lösungen der P4-Base, des ME-Trimers 45 sowie der Polymere MEP 49 und MEEP 50 unter Atmosphärenbedingungen sowie unter Argon. Zu den jeweiligen pH-Werten sind auch die entsprechenden Konzentrationen, Stoffmengen an HBr und NaOH sowie deren Äquivalente pro Monomereinheit angegeben. Zur Abweichung des pH-Wertes des Reinstwassers vom theoretischen Wert von 7.0 siehe unten. (*bezogen auf 1 Molekül P4-Base)

Probe	Luft				Argon			
	pH	[ME] [mmol ml ⁻¹]	$n_{\text{NaOH,HBr}}$ [mmol]	Ä ME	pH	[ME] [mmol ml ⁻¹]	$n_{\text{NaOH,HBr}}$ [mmol]	Ä ME
Reinstwasser	6.161		0.6	–	6.308		1.5	–
P4-Base	12.069	0.04	0.6	1.5*	11.351	0.10	1.5	1.5
ME-Trimer 45	10.748	0.06	0.6	1.0	–	–	–	–
MEEP 50	4.181	0.04	0.6	1.5	–	–	–	–
MEP 49	4.794	0.04	0.6	1.5	4.688	0.10	1.5	1.5

Auf den ersten Blick irritieren diese Werte sehr. Die P4-Base verhält sich wie erwartet, das ME-Trimer 45 scheint die Vermutung zu bestätigen, dass die bei den Schwesinger-Basen beobachteten Eigenschaften auch auf Phosphazene allgemein übertragbar sind. Welcher Effekt aber sorgt dann dafür, dass die wässrigen Lösungen der Polymeren MEEP 50 und MEP 49 sauer reagieren?

Die Erklärung könnte in der Synthese und Aufreinigung der jeweiligen Spezies begründet sein. Phosphazenebasen wie die P4-Base werden generell unter Bedingungen hergestellt, die absolut frei von jeglichen aziden Protonen sind. Das cyclische ME-Trimer 45 wurde wasserfrei polymeranalog mit LiOCH₂CH₂OCH₃ umgesetzt und nach einer Umsetzung des verbliebenen Alkoholates mit Wasser und dem Abziehen der löslichen Anteile durch Extraktion mit NEt₃ isoliert. Diese abschließende Behandlung mit der Base NEt₃ stellt den entscheidenden Unterschied zur Synthese und Aufarbeitung der Polymere MEP 49 und MEEP 50 dar. Diese werden nach der polymeranalogen Umsetzung ausschließlich durch wässrige Dialyse gereinigt. Wenn diese Begründung zutrifft, dann sollten MEP und MEEP grundsätzlich ebenso basisch wie das cyclische Trimer reagieren, durch die Umsetzung mit Wasser allerdings bereits in der protonierten Form vorliegen und so nur als Säure reagieren können. Diese Beobachtung könnte auch erklären, warum im hochverdünnten Bereich der Viskosimetrie ein Polyelektrolyteffekt beobachtet werden kann. Durch die abnehmende Ionenstärke der Lösung kommt es zu einer Entfernung der protonierten Stickstoffe in der Kette von ihren Gegenionen, wodurch sich die Polyphosphazenkette verstreckt und den Effekt hervorruft.

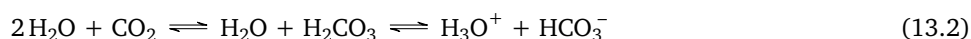
Die Richtigkeit dieser Vermutung sollte sich über pH-Titrationsen, ggf. unter Vorbehandlung der Proben überprüfen lassen. Im Folgenden werden die Ergebnisse der pH-Titrationsen unter Atmosphärenbedingungen beschrieben und die erhaltenen Messergebnisse verglichen.

Hochreines Wasser wurde in diesen Untersuchungen als Referenz und Lösungsmittel verwendet. Im Vergleich mit dem in der Regel im Labor verwendeten vollentsalzten Wasser weist es einen deutlich höheren spezifischen Widerstand ρ (10–19 M Ω cm für Reinstwasser, 1–0.02 M Ω cm für gereinigtes Wasser) und eine damit verbundene niedrigere elektrische Leitfähigkeit σ (0.1–0.0555 μ S cm⁻¹ versa 1–50 μ S cm⁻¹) auf.²¹⁶ Bedingt durch diese Reinheit und die niedrige Leitfähigkeit ist der pH-Wert von Reinstwasser schwerer bestimmbar.

Die Reinigung erfolgt in mehreren Stufen, während derer zunächst eine Demineralisation und idealerweise eine Entgasung erfolgen. Nach einer aufwändigen Feinreinigung werden letzte verbliebene Verunreinigungen entfernt, so dass das Reinstwasser quasi ausschließlich aus Wassermolekülen besteht, die (in erster Näherung) mit Hydroxyionen und Protonen im Gleichgewicht stehen:



Den theoretischen pH-Wert von 7 erreicht allerdings selbst Reinstwasser nur sehr kurz: durch die Aufnahme von CO₂ aus der Luft wird der pH-Wert innerhalb weniger Stunden leicht sauer (hier genügen einige wenige ppm, um trotz einer weiterhin hohen Qualität pH-Werte bis 4.5 zu erreichen).



13.1.2 pH-Titrationsen von MEEP 50, MEP 49, ME-Trimer 45 und der P4-Base an der Luft

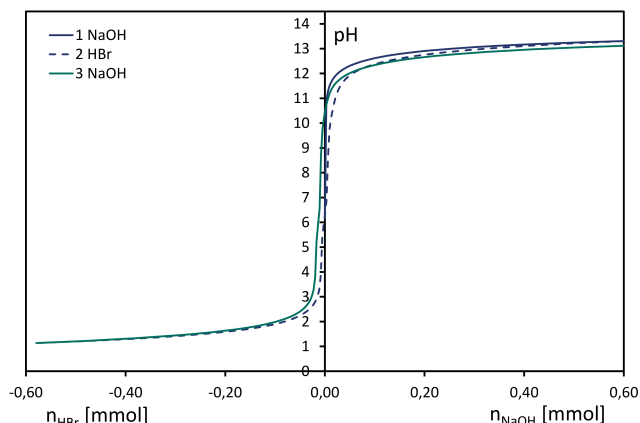
In einer ersten Messreihe wurden Methoxyethoxy-substituiertes Trimer 45, MEP 49 und MEEP 50 in Reinstwasser unter Atmosphärenbedingungen vermessen. Als Referenzen wurden auch Reinstwasser, Reinstwasser unter Salzzusatz sowie wässrige Lösungen der P4-Base untersucht. Die eingesetzten Stoffmengen, Konzentrationen und Äquivalente pro Monomereinheit sind in Tabelle 13.1 zusammengefasst.

Die grundlegende Vorgehensweise war: (1) Titration mit NaOH bis 1.5 eq. |ME, (2) Titration mit HBr über den Nullpunkt bis 1.5 eq. |ME, (3) Titration mit NaOH zurück bis 1.5 eq. |ME. In einigen Fällen wurden zur Beobachtung des Verhaltens auch weitere Cyclen vermessen. Die erhaltenen Messwerte sind als pH-Titrationskurven über die eingesetzten Äquivalente in den Abbildungen 13.2, 13.3 und 13.4 dargestellt. Neben den Graphen in der Maximalgröße bis 1.5 eq. |ME sind auch die kleineren Teilbereiche bis 0.2 eq. |ME dargestellt, um das Verhalten um den Äquivalenzpunkt besser beobachten und bewerten zu können.

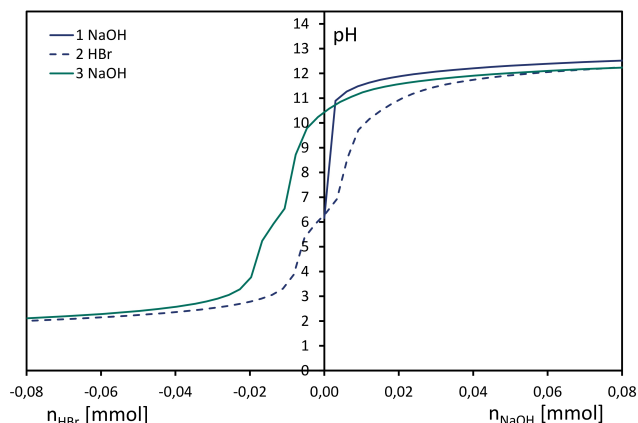
In den pH-Titrationsen von Reinstwasser (Abb. 13.2 (a), (c) und (d)) zeigen sich um den Äquivalenzpunkt sehr steile Anstiege der Titrationskurven ohne zusätzliche Übergänge. Die Zugabe der Salze LiBr und CsBr in den Messungen unter Salzzusatz (Abb. 13.2 (c) und (d)) erfolgte im basischen pH-Bereich nach der ersten NaOH-Zugabe, gefolgt von je 20 min Pause, damit sich ein neues Gleichgewicht einstellen konnte. Für LiBr (Abb. 13.2 (c)) werden direkt nach der Zugabe ein Abfallen des pH-Wertes sowie ein Anstieg der Temperatur beobachtet, für CsBr fällt die Temperatur ebenso, der pH-Wert aber steigt zunächst, fällt innerhalb des 20 min-Zeitraumes aber wieder zurück auf den Ursprungswert. Die anschließend erhaltene Messkurve für CsBr (Abb. 13.2 (d)) entspricht nahezu vollständig der Messung von reinem Wasser. Für LiBr hingegen wird eine dauerhafte Absenkung des erhaltenen pH-Wertes im basischen pH-Bereich beobachtet. Dieser Abfall ist aller Wahrscheinlichkeit nach durch die verschiedenen Löslichkeiten der Salze in Wasser bedingt: während CsBr und das in Wasser entstehende CsOH sehr gut löslich sind (1.2 bis 3 kg l⁻¹), zeigt nur LiBr eine ähnliche Löslichkeit, LiOH dagegen ist nur mäßig in Wasser löslich. Durch die Bildung von LiOH wird dem System ein Teil der Base entzogen und der Gesamt-pH im basischen Bereich erniedrigt. Durch Zugabe der Säure löst sich LiOH erneut, das ursprüngliche Gleichgewicht liegt wieder vor. Eine Auswirkung auf die Titrationskurve kann demnach nur im basischen Bereich beobachtet werden.

Die Detailbetrachtung der pH-Titration von Reinstwasser zeigt die Ausbildung eines zusätzlichen Übergangs sowie ein Auseinanderliegen der Säure-Base-Titrationskurven, die in diesem verdünnten Bereich vermutlich der Messgenauigkeit zuzuschreiben sind. Der zusätzliche Übergang ist Ergebnis der Aufnahme von CO₂ aus der Luft. Dieser Effekt wird stärker deutlich in den Messungen des ME-Trimers 45 sowie der Polymere MEP 49 und MEEP 50 (Abb. 13.3 (d) und 13.4).

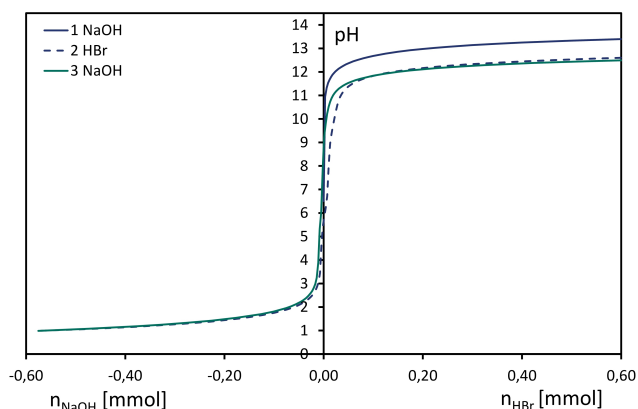
Die zweite wichtige Referenz stellt die P4-Base dar. Sie ist bekannt für ihre ausgeprägten basischen Eigenschaften und soll Vergleichswerte für das mögliche pH-Verhalten in Wasser zeigen. An dieser Stelle ist jedoch ein wesentlicher Unterschied zu den untersuchten Phosphazenen festzuhalten: die P4-Base ist im neutralen und basischen Bereich nicht wasserlöslich und bildet eine zweite, mitunter feinverteilte Phase, im sauren pH-Bereich hingegen scheint die Protonierung des vollständig mit apolaren Methylgruppen abgeschirmten Moleküls eine Löslichkeit zu induzieren. Die Messkurve wurde ursprünglich in Äquivalenten in Bezug auf ein Molekül Base aufgenommen, in der Auswertung jedoch entsprechend der anderen Darstellungen auf eine P=N-Monomereinheit bezogen. In der Gesamtansicht (Abb. 13.3 (a)) ergibt



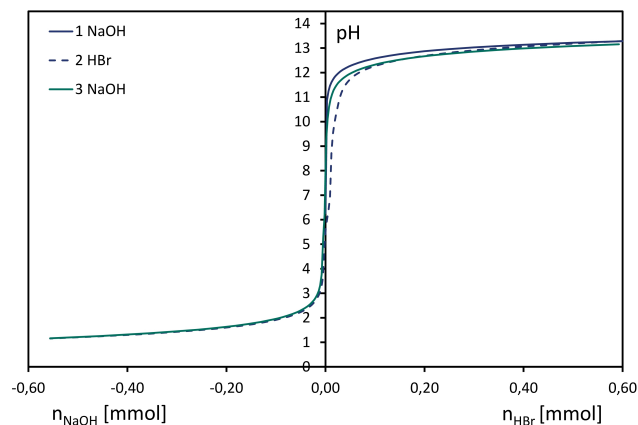
(a) Reinstwasser als Referenz. Für alle Messungen an Luft wurde mit NaOH und HBr bis jeweils 0,6 mmol gemessen, das entspricht je 1,5 Äquivalente je Monomereinheit.



(b) Reinstwasser als Referenz, Vergrößerung. Im Ausschnitt bis 0,08 mmol NaOH und HBr ist zu erkennen, dass die Kurven nicht exakt übereinander liegen und sich weitere Übergänge ausbilden.



(c) pH-Titration von Reinstwasser unter Zusatz von LiBr. Nach der ersten Zugabe von NaOH werden im basischen Bereich 20 Äquivalente LiBr zugegeben, der pH-Wert fällt daraufhin im Basischen bedingt durch die geringe Löslichkeit von LiOH dauerhaft ab.

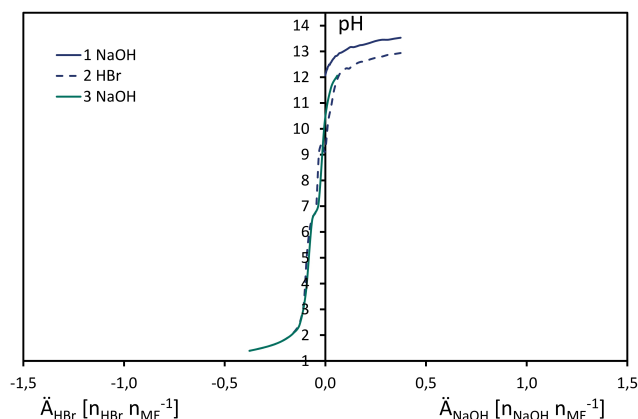


(d) Wie für LiBr werden nach der ersten NaOH-Zugabe 20 Äquivalente CsBr zugegeben. Der pH-Wert steigt kurzzeitig, fällt dann allerdings wieder auf den ursprünglichen Wert zurück. Im weiteren Verlauf der Titration kann kein Einfluss für CsBr festgestellt werden.

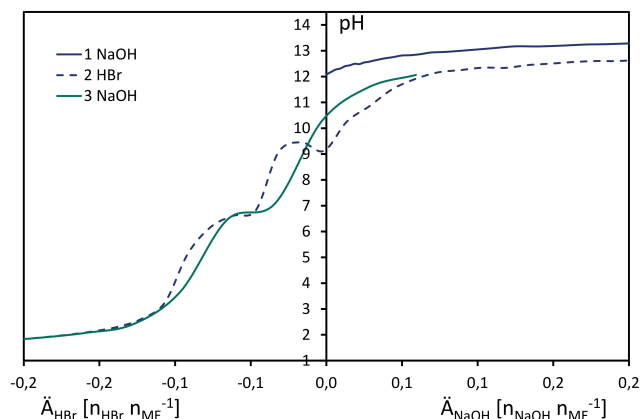
Abbildung 13.2.: Messungen unter Atmosphärenbedingungen (a) Reinstwasser, (b) Reinstwasser, Detailansicht (c) Reinstwasser + LiBr, (d) Reinstwasser + CsBr.

sich ein ähnlich steiler Anstieg, wie er für reines Wasser beobachtet wird, jedoch mit einer zusätzlichen Stufe. In der entsprechenden Detailansicht (Abb. 13.3 (b)) ist diese Stufe noch besser zu sehen. Auffällig ist die starke Schwankung in der Aufnahme der Titrationskurve für HBr (gestrichelte Linie), die etwa bei pH 9 einen Sprung zeigt. Dieser ist vermutlich auf das zunehmende Ausbilden der zweiten Phase zurückzuführen und nicht auf das Säure-Base-Verhalten an sich.

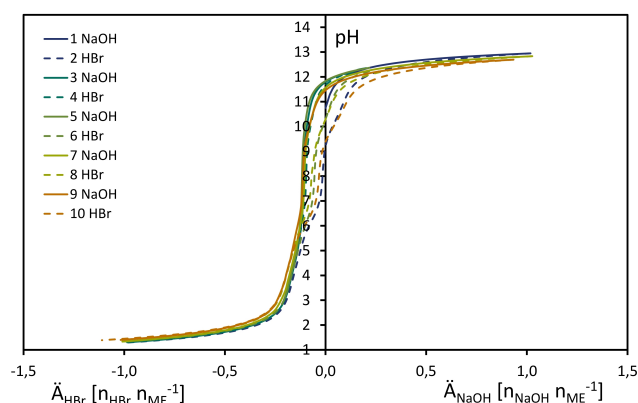
Das cyclische ME-Trimer 45, das in den Messungen der Anfangs-pH-Werte einen ähnlich hohen pH-Wert wie die P4-Base zeigte, weist einen ähnlichen Verlauf der Titrationskurve auf. Im Gegensatz zur P4-Base ist das ME-substituierte Trimer jedoch hervorragend wasserlöslich. Interessant ist die Beobachtung, dass die Messkurve für das Trimer in den sauren pH-Bereich hinein verschoben ist. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass das ME-Trimer 45 in der Lage ist, Protonen zu binden: die Lösung des Trimers in Wasser führt direkt zu einem Anstieg des pH-Wertes in den basischen Bereich (das Trimer verschiebt durch Aufnahme von Protonen das Protolysegleichgewicht im System), danach ist nach der Zugabe der Base während der Rücktitration bereits ein Effekt des eingetragenen CO_2 zu beobachten. Wie es weiter hinten in diesem Abschnitt dargestellt wird, geschieht der CO_2 -Eintrag im basischen pH-Bereich, während die Zugabe von Säure das CO_2 wieder aus der Lösung treibt. Der Zeitraum vom Beginn der ersten NaOH-Zugabe bis zum Erreichen des Äquivalenpunktes während der Rücktitration hat bedingt durch viele kleine Messschritte vergleichsweise lange Zeit in Anspruch genommen, was zur Folge hatte, dass recht große Mengen CO_2 eingetragen wurden (Kurve 2 HBr). Bereits einen Durchgang später wurde auf die Aufnahme breiter Spektren zugunsten einer kurzen Messzeit verzichtet, die hier erhaltene Messkurve (4 HBr) fällt nahezu mit der NaOH-Titrationskurve zusammen. Es kann davon ausgegangen werden,



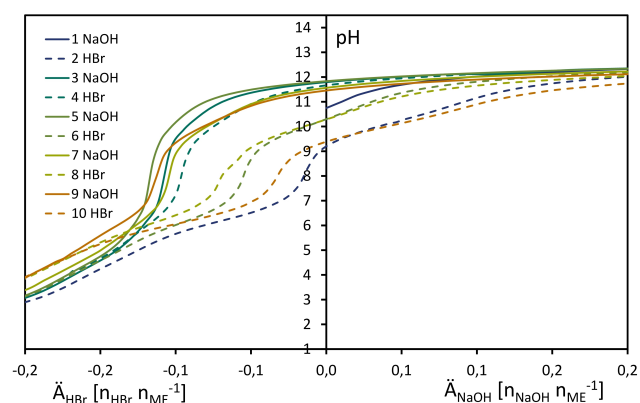
(a) Die Vermessung der P4-Base in Wasser beginnt bei einem sehr basischen pH von 12. Während des nachfolgenden Messzyklus bildet sich sofort ein deutlicher Übergang aus. Das vermessene System ist heterogen, im Säuren löst sich die Base vollständig, im Basischen bildet sich eine zweite Phase aus.



(b) Im Ausschnitt bis 0.2 Äquivalente NaOH bzw. HBr zeigt sich ein von Wasser völligst verschiedenes Bild. Besonders in der Titration mit HBr zeigen sich deutliche Sprünge, die vermutlich auf die Heterogenität der Probe zurückzuführen sind.



(c) Wie die P4-Base zeigt auch das ME-Substituierte Trimer 45 einen sehr hohen Anfangs-pH, ist jedoch sehr gut wasserlöslich. Im Gegensatz zu Wasser und P4-Base ist der Äquivalenzpunkt der Titrationskurve in den sauren Bereich hineinverschoben.



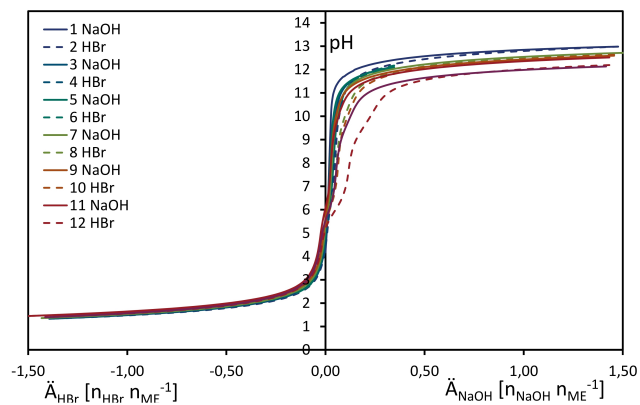
(d) Besonders in der Detailansicht ist die Wirkung des eingetragenen CO_2 deutlich sichtbar. Der Eintrag ist im basischen Bereich zu verzeichnen, während der Rücktitration mit HBr sind die beiden Übergänge der CO_3^{2-} -Titration gut zu beobachten.

Abbildung 13.3.: Messungen unter Atmosphärenbedingungen, jeweils links in der Gesamtansicht, rechts in der Vergrößerung. (a) und (b) P4-Base in Reinstwasser, (c) und (d) ME-Trimer 45.

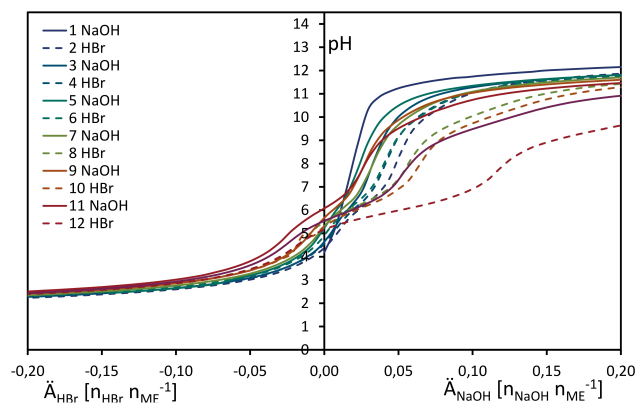
dass sich in der Titration mit HBr eine Aufnahme von Protonen durch das Trimer zeigt, die zur Folge hat, dass über den eigentlichen Äquivalenzpunkt hinaus ein basischer pH-Wert erhalten bleibt. Im sauren Bereich ist vom Vorliegen eines vollständig protonierten Trimers auszugehen, das dem System lange die gebundenen Protonen entzieht und erst im basischen Bereich wieder abgibt. Die weiteren Messungen sind wegen des Eintrages von CO_2 aus der Luft nicht gut auswertbar.

Grundsätzlich sieht es aber so aus, als verfüge auch das cyclische Trimer über ein ausgeprägtes basisches Potential verbunden mit einer sehr guten Wasserlöslichkeit, jedoch vermutlich auch mit einer geringen Thermostabilität im sauren Bereich (vgl. die in Abschnitt 7 auf Seite 89 beobachteten Hydrolysestabilitäten der polymeren Homologen MEP 49 und MEEP 50).

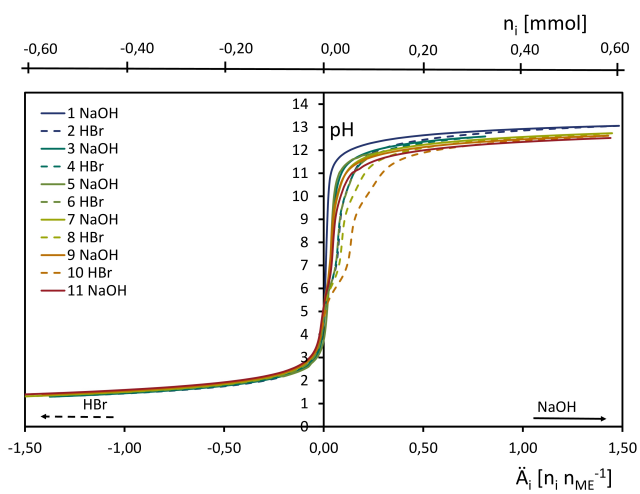
Die beiden Polymere MEP 49 und MEEP 50 zeigen ein anderes Verhalten, sind untereinander aber gut vergleichbar. Auch hier jedoch ist der Effekt des eingetragenen CO_2 gut beobachtbar. Generell ist hier allerdings festzuhalten, dass die erhaltenen Messkurven nicht wie beim ME-substituierten Trimer 45 in den sauren pH-Bereich hineinverschoben sind, sie verlaufen vielmehr ähnlich steil wie die für Reinstwasser erhaltene Kurve. Die Kurven zeigen insgesamt jedoch eher die Messkurve für CO_2 , was Aussagen über das Säure-Base-Verhalten für diese beiden Polymere schwierig macht. Im folgenden Abschnitt wird MEP 49 noch einmal unter Argon untersucht, auf die erneute Vermessung von MEEP 50 wird aufgrund der großen Ähnlichkeit verzichtet.



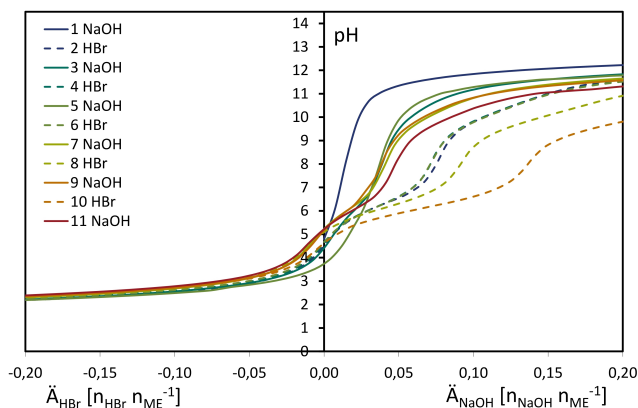
(a) pH-Titration von MEEP 50 in Reinstwasser.



(b) Detailausschnitt der Titration von MEEP 50 in Reinstwasser.



(c) pH-Titration von MEP 49 in Reinstwasser.



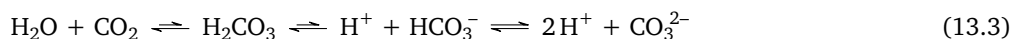
(d) Detailausschnitt der Titration von MEP 49 in Reinstwasser.

Abbildung 13.4.: Erhaltene Messkurven für MEEP 50 und MEP 49 unter Atmosphärenbedingungen. Beide Messungen sind stark vom Einfluss des eingetragenen CO_2 s überlagert. Im Gegensatz zur P4-Base sowie zum ME-Trimer 45 beginnen die Messkurven im sauren pH-Bereich und zeigen keine Verschiebung.

Aufnahme von CO₂ aus der Luft

Wie es sich in den Messungen sehr deutlich zeigte, erfolgt besonders im basischen pH-Bereich ein starker Eintrag von CO₂ in die Probenlösungen. Dieser Effekt macht sich in „normalen“ pH-Titrationen nicht bemerkbar, in dem verdünnten Bereich, in dem die Proben vermessen wurden, hingegen sehr.

Wasser und CO₂ stehen stets miteinander im Gleichgewicht. Unter Neutralbedingungen liegt dieses auf der Seite des ungelösten CO₂, Kohlensäure entsteht nur in sehr geringem Umfang (etwa 0.2 %).⁶⁰



Im basischen pH-Bereich größer 8 allerdings verstärkt sich die Aufnahme von CO₂ aus der Luft: Hydroxyionen bilden mit CO₂ Hydrogencarbonationen,



die mit weiteren Hydroxyionen rasch zu Carbonationen reagieren.



Während der Titration mit HBr treibt diese als stärkere Säure die Kohlensäure aus ihrem Salz, CO₂ wird wieder freigesetzt. Vor diesem Hintergrund ist es wichtig, einige Messungen unter Argon zu wiederholen, um die tatsächliche Auswirkung des CO₂-Eintrages abschätzen zu können.

13.1.3 pH-Titrationen von MEEP 50, MEP 49, ME-Trimer 45 und der P4-Base unter Argon

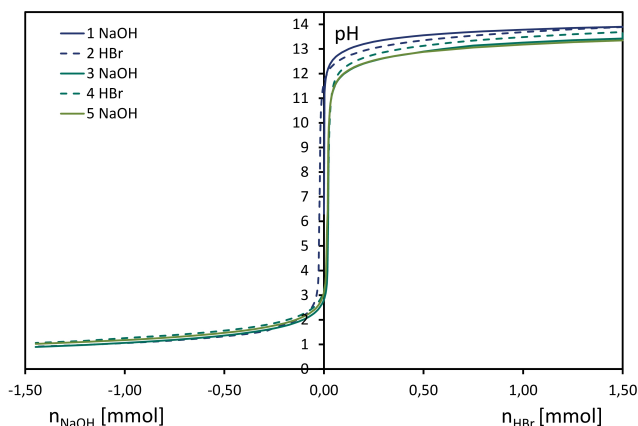
Um es vorweg zu nehmen: die Wiederholung der Messungen unter Argon führte zu vollständig glatten Kurvenverläufen für die Titrationen, lediglich die heterogene Probe der P4-Base zeigt weiterhin einen zusätzlichen Übergang sowie für die erste Titration mit HBr eine deutliche Unruhe in der Messkurve.

Der Vergleich der unter Argon mit Reinstwasser erhaltenen Titrationskurve (Abb. 13.5 (a) und (b) auf Seite 190) mit der Messung unter Atmosphärenbedingungen (Abb. 13.2 (a) und (b) auf Seite 186) zeigt besonders in den Detailansichten den Einfluss des CO₂. Unter Argon weisen die Kurven keinen zusätzlichen Übergang mehr auf und die einzelnen Kurven sind um den Äquivalenzpunkt ähnlich steil, wie für die erste Titration mit NaOH, unter Luft verlaufen diese in abgeflachter Form. Weiterhin zu beobachten ist jedoch, dass die einzelnen Kurven der Titration auch unter Argon nicht alle exakt übereinander liegen. Dieser Effekt kann vermutlich auf die Summierung einzelner Messfehler zurückgeführt werden (kleine Abweichungen in den zugegebenen Volumina, Gehalt der Maßlösungen, ...) und zeigt sich auch in den anderen Messungen. Dabei fällt auf, dass der in der ersten NaOH-Titration erreichte pH-Wert von 13.9 in den folgenden Messungen nicht mehr erreicht wird, hier liegt er bei nur 13.4. Es ist zu vermuten, dass dieser Abfall mit der Ionenstärke der Lösung zusammenhängt. Bedingt durch die höhere Konzentration an Polymer und Base (s. Tabelle 13.1 auf Seite 184) entsteht nun auch eine größere Menge an NaBr, das diesen Effekt vermutlich auslöst.

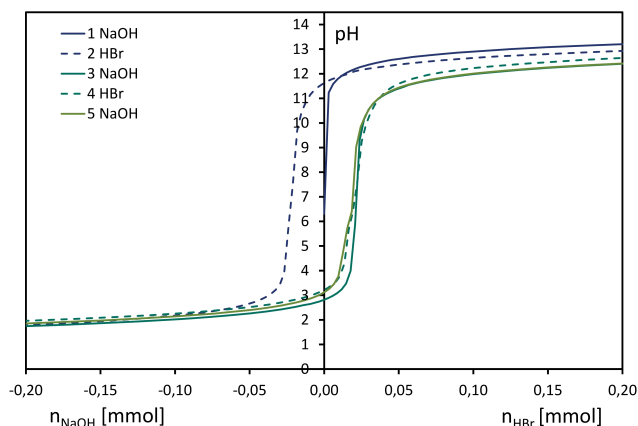
Die P4-Base wurde vor der Vermessung unter Argon i. Vak. getrocknet, allerdings unter Luft eingewogen. Der erste Messzyklus – Titration 1 mit NaOH und 2 mit HBr – zeigten in den Messungen eine schlechte Einstellung der erhaltenen pH-Werte, weshalb dem System unter Argon im sauren pH-Bereich 12 h Zeit gegeben wurde. Die anschließende erneute Titration unter Argon mit NaOH und HBr führte dann auch zu gleichmäßigen Kurvenverläufen mit einer ausgeprägten Stufe um pH 7. Ähnlich wie das ME-Trimer 45 ist auch hier nun die Kurve in den sauren pH-Bereich hinein verschoben. Diese Ähnlichkeit in den Kurvenverläufen bestätigt die Vermutung, dass auch das cyclische Trimer ausgeprägte basische Eigenschaften zeigt. Leider wurde dieses nicht mehr unter Argon vermessen, es ist aber aufgrund der Stabilität der Messungen unter Luft davon auszugehen, dass die erhaltenen Messkurven mit NaOH das Verhalten bereits ausreichend gut abbilden.

MEP 49 wurde unter Argon rein, sowie unter Zusatz von LiBr und CsBr vermessen. Hierbei sollten zwei Faktoren überprüft werden: (a) welchen Einfluss eine starke Erhöhung der Ionenstärke auf das Ergebnis der Messung hat und (b) die Einflüsse der beiden Alkalikationen auf die Messergebnisse.

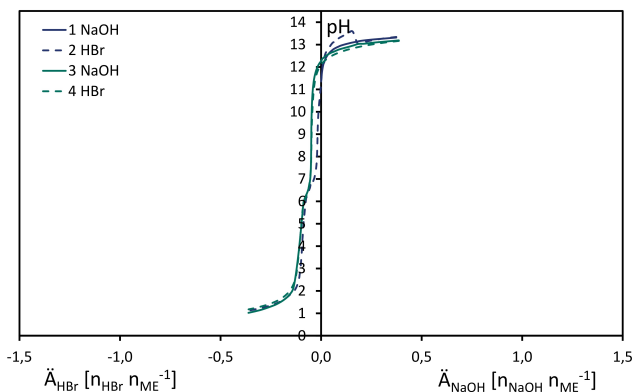
Für reines MEP 49 (Abb. 13.6 (a) und (b) auf Seite 192) in Reinstwasser zeigte sich in der Übersichtsbetrachtung ein ähnlicher Kurvenverlauf, wie er für Reinstwasser erhalten wurde. Interessant ist, dass im Gegensatz zu der Reinstwassermessung ähnlichere pH-Werte im basischen Bereich erreicht werden können, die Werte liegen hier bei 13.8 für die erste NaOH-Titration und 13.5 für die weiteren. Es kann – betrachtet man die molekulare Struktur von MEP 49 – mit der Komplexierung der Ionen durch die Oligoether-Seitengruppen verstanden werden, durch die die Ionenstärke der MEP-Lösung nicht im gleichen Maß erhöht wird, wie es für reines Wasser der Fall ist.



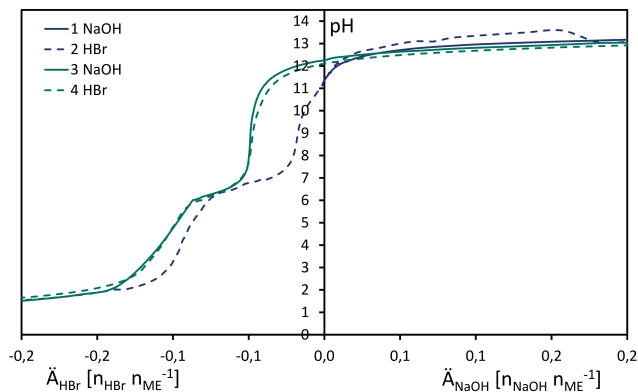
(a) Reinstwasser unter Argon. Die erhaltene Messkurve verläuft steil. Im Basischen kann ein Abfallen des pH-Wertes beobachtet werden, der vermutlich auf die erhöhte Säurestärke zurückzuführen ist.



(b) In der Detailansicht der Wassermessung kann im Vergleich zu den Messungen unter Luft eine Glättung der Kurven beobachtet werden.



(c) Der Kurvenverlauf der P4-Base unter Argon verläuft wesentlich ruhiger und glatter, als unter Atmosphärenbedingungen. Der Verlauf der Kurve ähnelt stark jenem des ME-Trimers unter Luft (Abb. 13.3).



(d) Die Vergrößerung zeigt einen sehr unruhigen Verlauf für die erste HBr-Zugabe. Die Einstellung eines Gleichgewichtes über Nacht unter konstantem Argonstrom führt zu einer merklichen Glättung der Kurven.

Abbildung 13.5.: pH-Titrationsen von Wasser unter Argon, teilweise unter Salzzusatz. (a) Gesamtübersicht der Titration, (b) Detailausschnitt bis 0.2 Äquivalente NaOH bzw. HBr, (c) P4-Base in Wasser, (d) Detailansicht der Titration der P4-Base.

In der pH-Titration von MEP 49 wurde darüber hinaus auch gezielt untersucht, wie sich ein CO_2 -Eintrag auswirkt. Nach der zweiten Titration mit NaOH (Kurve 3 in Abb. 13.6 (a) und (b) auf Seite 192) wurde die basische Lösung für 20 min mit gasförmigem CO_2 versetzt. In der darauffolgenden Titration mit HBr (4) ist der typische Kurvenverlauf der Kohlensäure zu beobachten.

Abb. 13.6 (c) und (d) auf Seite 192 zeigen die für MEP und LiCl erhaltenen Messdaten. Nach der ersten Titration mit NaOH ins Basische wurden 20 Äquivalente LiBr pro Monomereinheit zugegeben, eine vollständige Komplexierung ist in diesem Überschuss nicht mehr möglich. Es kann wie bei der vorhergehenden Untersuchung von Reinstwasser unter Luft mit LiBr-Zusatz (Abb. 13.2 (a) und (b) auf Seite 186) ein starker Abfall des erhaltenen pH-Wertes beobachtet werden, was wie dort auf die Bildung des in Wasser schwerlöslichen LiOH zurückgeführt werden kann. Dieses bindet Hydroxyionen aus der der Lösung, wodurch der ursprüngliche pH-Wert nicht mehr erreicht werden kann. Die äquivalente Messung unter CsBr-Zugabe zeigt hingegen keinen Einfluss auf die Messkurve (Abb. 13.6 (e) und (f)).

Im Vergleich der Detailansichten zwischen der Wassermessung sowie den MEP 49-Messungen unter Argon zeigt sich für die Polymerlösungen ein flacherer Anstieg der Titrationskurven. An diesem Punkt stellt sich erneut die Frage nach der Basizität der Polymere und des Trimers. Betrachtet man in Abb. 13.3 (d) auf Seite 187 die für das cyclische ME-Trimer erhaltenen Messkurven, so fällt auf, dass bereits bei einem Verhältnis von etwa 1 HBr pro 10 Monomereinheiten der Äquivalenzpunkt erreicht ist. Das würde bedeuten, dass an diesem Punkt jedes Trimermolekül mit einem H^+ protoniert ist und der eigentlichen Titration „entzieht“. Wenn diese Werte auch für das Polymer gelten würden – je drei Wiederholungseinheiten sind zusammen in der Lage, ein Proton anzulagern und zu stabilisieren – dann wäre ein Polymermolekül

mit 700 WE mit etwa 230 Protonen besetzt (!). Für die Titration würde das bedeuten, dass ein bereits protoniertes System vermessen wird, das sich dann natürlich auch nicht mehr als Base, sondern als Säure verhält. Hierzu passt, dass die wässrigen Lösungen von MEP 49 und MEEP 50 *saure* pH-Werte besitzen, um 4.7 für MEP und etwa 4.2 für MEEP. Im hochreinen Wasser käme es hier zu einer Freisetzung eines Teils der Protonen, die dann die Einstellung eines basischen pH-Wertes bei der Zugabe von NaOH eine Weile hinauszögern. In der Betrachtung der Graphen muss allerdings für MEP 49 von einem kleineren Wert als 1 H^+ pro 3 ME ausgegangen werden, vielmehr kann nach Abb. 13.6 (d) auf Seite 192 auf ein Verhältnis zwischen 1 zu 20 bis 1 zu 40 geschlossen werden. Auch dies würde für das gesamte Polymer einen hohen Protonierungsgrad bedeuten, auf 700 WE kämen etwa 15 bis 35 Protonen.

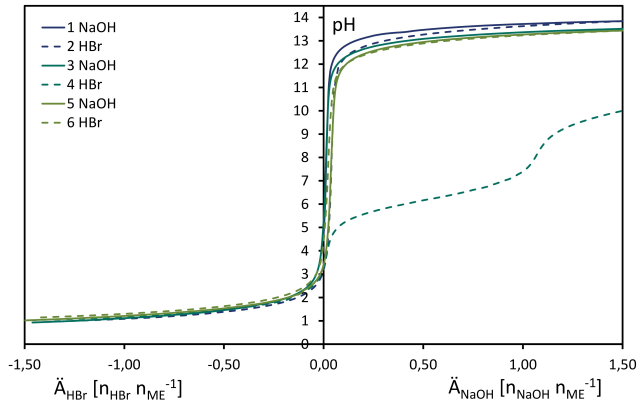
Möglichkeiten, das Säure-Base-Verhalten von MEP 49, MEEP 50 sowie dem ME-Trimer 45 eingehender zu untersuchen, wären, das Trimer in *protoniertem* Zustand einzusetzen bzw. die beiden Polymere *vor* der pH-Titration etwa mit Triethylamin zu behandeln, um die vermutete Protonierung aufzuheben. Diese Untersuchungen könnten Teil der weitergehenden Forschung an diesem Thema sein.

13.2 Zusammenfassung

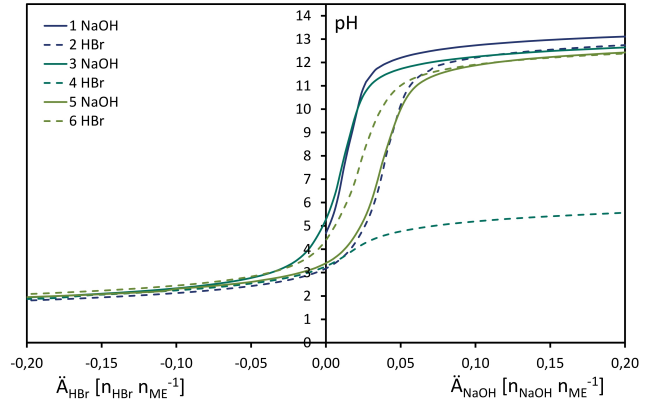
In den pH-Titrationsen unter Atmosphärenbedingungen und später unter Argon konnte ein basisches Verhalten, wie es die Schwesinger-P4-Base zeigt, auch für das cyclische ME-Trimer 45 beobachtet werden. Die beiden oligoethoxy-substituierten Polymere MEP 49 und MEEP 50 verhielten sich jedoch davon verschieden.

Wässrige Lösungen des ME-Trimers 45 und der P4-Base zeigten einen stark basischen pH-Wert, während beide Polymere einen sauren pH-Wert zeigten. Wenn eine grundsätzliche Basizität für alle postuliert wird, dann lässt sich diese Beobachtung über die Vorgeschichte der vier verschiedenen Proben verstehen. Die P4-Base wird unter Ausschluss azider Protonen synthetisiert und gereinigt, das ME-Trimer nach der Synthese und der wässrigen Aufbereitung abschließend mit NEt_3 extrahiert. Beide Polymere hingegen wurden im letzten Aufarbeitungsschritt mittels wässriger Dialyse von verbliebenen niedermolekularen Bestandteilen wie LiCl gereinigt, hier vermutlich jedoch auch maximal protoniert.

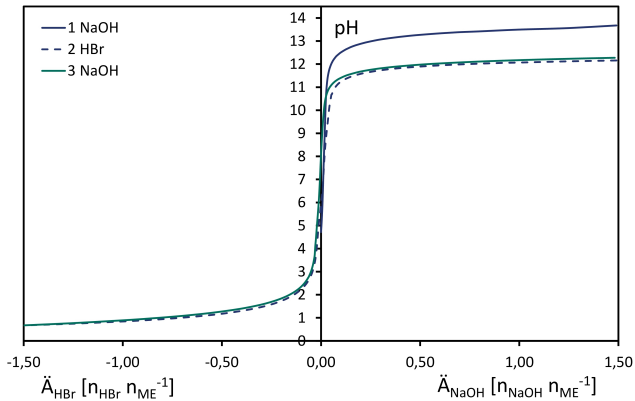
In den Messungen zeigten das Trimer und die Polymere charakteristische Titrationskurven, die darauf schließen lassen, dass für MEP 49 und MEEP 50 ein Protonierungsgrad von 1 H^+ pro etwa 20–40 Wiederholungseinheiten besteht. Diese hohe Protonierung erklärt den in der Viskosimetrie beobachteten Polyelektrolyteffekt eindeutig, in den Bereichen der hohen Verdünnung, in denen der Anstieg der reduzierten Viskosität beobachtet werden konnte, kommt es zu einer Ladungstrennung zwischen den protonierten Stickstoffatomen im Polymerrückgrat und den entsprechenden Gegenionen. Auch die gefundene Größenordnung ist hierfür äußerst stimmig.



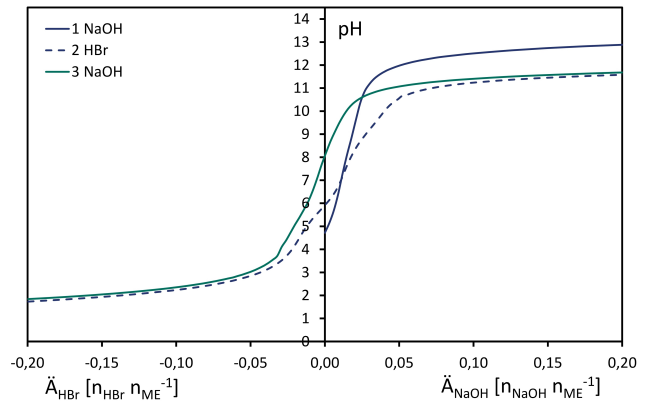
(a) Die Messkurve für MEP49 unter Argon entspricht auf den ersten Blick jener der Titration von reinem Wasser. Zur Verifizierung des zuvor beobachteten CO_2 -Anteils wird nach (3 NaOH) gasförmiges CO_2 durch die Probe geleitet. Die anschließende Titration mit HBr bestätigt den unter Luft vermuteten CO_2 -Eintrag.



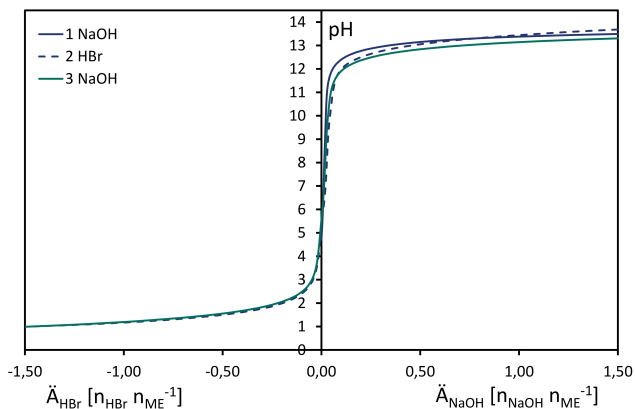
(b) In der Vergrößerung wird deutlich, dass die für MEP49 erhaltenen Kurven einen flacheren Anstieg der Titrationskurve zeigen, als dieser für reines Wasser beobachtet wird.



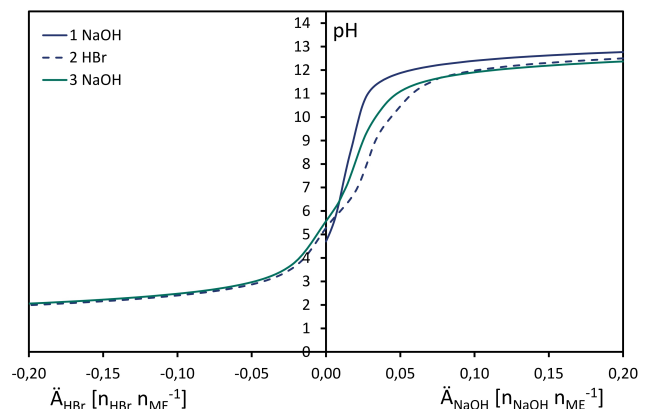
(c) Nach (1 NaOH) erfolgt die Zugabe von 20 Äquivalenten LiBr, das eine dauerhafte Absenkung des maximal erreichbaren pH-Wertes im basischen Bereich bedingt. Grund ist die Bildung des in Wasser schwerlöslichen LiOH.



(d) Vergrößerung der Messung unter LiBr-Zusatz.



(e) Die Zugabe von CsBr zeigt keinen Effekt auf die erhaltenen Messkurven.



(f) Detailansicht der Messung unter CsBr-Zugabe.

Abbildung 13.6.: Messkurven der pH-Titrations von MEP49 in Wasser unter Argon, jeweils links in der Gesamtansicht, rechts vergrößert im Bereich bis je 0.2 Äquivalente. (a) und (b) rein, (c) und (d) Zusatz von LiBr, (e) und (f) Zusatz von CsBr.

Teil VIII.

Zusammenfassung und Ausblick



14 Ergebnisse dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit war die Synthese definierter Polyphosphazene, die unter anderem als Membranmaterialien für PEM-Brennstoffzellen eingesetzt werden können. Für diesen Einsatz waren verschiedene Randbedingungen zu erfüllen:

1. Synthese strukturdefinierter Polymere mit definiertem Aufbau sowie definiertem Polymerisationsgrad.
2. Dotierung mit Phosphonsäuregruppen entlang der Kette(nhülle) zur Ermöglichung einer Protonenleitfähigkeit.
3. Synthese stabiler Polymere bei hoher Temperatur und Säurebelastung.
4. Darstellung von Polyphosphazenen mit niedrigen Glasübergangstemperaturen und damit einer guten Beweglichkeit der Polymerkette, um die Konnektivität der Phosphonsäuregruppen für den Protonentransport zu gewährleisten.
5. Synthese von Polymeren mit filmbildenden Eigenschaften für den Einsatz als Membranmaterialien.
6. Gegebenenfalls Synthese von Copolymeren mit Hoch- T_g -Stützmaterialien wie Polystyrol.

Synthese strukturdefinierter Polymere mit definiertem Polymerisationsgrad

Grundlage aller Synthesen war die Generierung polymerisierbarer Bausteine. Hier kann grundsätzlich zwischen den cyclischen Oligomeren, besonders den Trimeren und Tetrameren, sowie den nicht-cyclischen Monomeren unterschieden werden. Die literaturbekannte Synthese dieser Bausteine konnte in dieser Arbeit mit Ausbeuten von bis zu über 90 % sehr gut nachvollzogen werden.

Strukturdefinierte Polymere konnten aus diesen Bausteinen vor allem über die kationische Polymerisation der Monomere mit PCl_5 dargestellt werden. Über das Verhältnis des Initiators zum Monomer ließen sich Polymere mit einem Polymerisationsgrad zwischen 2 und 1000 sehr gezielt mit recht engen Molekulargewichtsverteilungen und auch mit quantitativem Umsatz gewinnen. Dabei sind bei den „niedermolekularen“ Oligo- bzw. Polymeren die einzelnen Phosphoratome im ^{31}P -NMR-Spektrum klar unterscheidbar, ab einem DP von 200 dominieren hier die kettenmittleren Phosphoratome und das entsprechende ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt nur noch ein einzelnes Singulett.

Im Gegensatz dazu werden die cyclischen Trimere generell ringöffnend thermisch polymerisiert. Zum allgemeinen Vergleich und Studium der Reaktionsbedingungen und -eigenschaften und auch, um bei gleichem Aufbau der Ketten den Einfluss eines um Faktor 10 bis 100 höheren Molekulargewichtes zu untersuchen, wurden Polyphosphazene auch über die thermische Syntheseroute hergestellt. In dieser Arbeit wurde dabei der Wert nicht auf die Optimierung der Reaktionsführung und Ausbeute gelegt, sondern im Rahmen der gegebenen Optionen untersucht, wie sich Polymerisationszeit, Vollständigkeit des Umsatzes etc. auf das Ergebnis auswirken. Die Steigerung der Ausbeute sowie die Standardisierung und Optimierung der Synthesebedingungen ist Ziel einer eigenen Forschungsarbeit.

Die Synthese der thermisch polymerisierten Polyphosphazene gelang in zufriedenstellendem Maße und die erhaltenen Polymere wiesen wie erwartet ein deutlich höheres Molekulargewicht auf. Thermische Polymerisationen des cyclischen Trimeren haben die Eigenschaft, zügig zu sehr hohen Molekulargewichten durchzulaufen. Wichtig dabei ist zu beachten, keinesfalls bis zum vollständigen Umsatz zu polymerisieren, da die ab einem bestimmten Polymerisationsfortschritt einsetzenden Vernetzungsreaktionen zur Bildung eines unlöslichen, wenn auch quellbaren Gels führen.

Beide Polymerisationsmethoden ergeben das noch sehr feuchtigkeitsempfindliche Precursorpolymer Poly(dichlorophosphazen) PDClP. Dieses wurde polymeranalog zu verschiedenen Polyphosphazenen umgesetzt, deren Eigenschaften je nach verwendeter Seitengruppe stark variieren.

Dotierung mit Phosphonsäuregruppen entlang der Kette(nhülle) für die Protonenleitfähigkeit

In Fortführung der Arbeiten aus der Diplomarbeit sollten Phosphonsäure-funktionalisierte Polyphosphazene synthetisiert und auf ihre Stabilität hin untersucht werden. Hierfür wurden zunächst in einer einstufigen Umsetzung Hydroxyalkyl- bzw. Aminoalkyl-Phosphonsäureester angebunden und in einem nachfolgenden Schritt zur freien Säure umgesetzt. Die möglichst vollständige Anbindung an das Polymerrückgrat gestaltete sich – vermutlich bedingt durch die hohe Raumforderung der Seitengruppe und deren schwierige Aktivierung – als anspruchsvoll. Darüber hinaus zeigte es sich, dass die Spaltung des Esters zur freien Säure entweder nicht gelang, oder wenn, dann stets den Abbau des Polymerrückgrates bedingte, sodass kein Polymer mit freien Phosphonsäuregruppen, sondern nur niedermolekulare Phosphonsäuren und Phosphorsäure erhalten werden konnte.

Um hier gezielter die Reaktionsbedingungen anpassen zu können, wurden einige Modellreaktionen vorgenommen und zunächst die Reaktivitäten bei der Umsetzung des Precursors PDClP mit 2,2,2-Trifluorethanol (TFE), 2-Methoxy-ethanol

(ME) und 2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethanol (MEE) in Form der freien Alkohole bzw. verschiedener Alkoholate sowie die Eigenschaften der fertigen Polyphosphazene untersucht. Die besten Ergebnisse in Bezug auf die Anbindung konnten für diese einfachen Alkohole mit den Li-Alkoholaten aus der Aktivierung mit n-BuLi erhalten werden. Daneben zeigte Cs₂CO₃ als milde Alternative für empfindlichere Alkoholate recht gute Ergebnisse. Die Reinigung der Polymere und das Abtrennen niedermolekularer Verunreinigungen erfolgte durch Dialyse gegen Wasser, selten auch durch Fällung oder Extraktion.

Stabile Polymere bei hoher Temperatur und Säurebelastung

Wesentlich für die weiteren Funktionalisierungen der Polyphosphazene mit Phosphonsäuren war die Klärung der grundsätzlichen Stabilität gegen extreme Umgebungsbedingungen, also hohe Temperaturen sowie hohe Säure- und Basebelastungen. Bei den durchgeführten Stabilitätstests zeigte es sich, dass alle Polymere sehr gut auch gegen stark basische Bedingungen bestehen, sich jedoch im Säuren erhebliche Unterschiede zeigen: Polymere mit ME oder MEE-Seitengruppen, die eine hydrophile Hülle um das Rückgrat erzeugen, bauen hier äußerst zügig ab. Die Anbindung von TFE aber, die eine hydrophobe Hülle ergibt, führte zu stabilen Polymeren auch über Wochen unter stark sauren Umgebungsbedingungen.

Eine sehr interessante Frage, die sich bei der Diskussion der Stabilität der Polyphosphazene stellte, war, inwiefern die bei der kationischen Polymerisation durch den Initiator PCl₅ eingebaute und durch ³¹P-NMR-Untersuchungen bestätigte PCl₃⁺-Gruppe während der polymeranalogen Umsetzung verändert wird: kommt es zu einer Absättigung der Ladung, oder bleibt diese auch im fertigen Polymer bestehen? Mit dieser Frage in Beziehung stand, ob wachsende Poly-(dichlorophosphazene) tatsächlich wie postuliert beidseitig wachsen und somit über ein delokalisiertes π -Bindungssystem verfügen, oder ob sie dies nur einseitig können und die Bindungen weitgehend delokalisiert sind. Beide Fragen konnten in dieser Arbeit geklärt werden.

Aus der Umsetzung einer sehr kurzen wachsenden PDCP-Kette mit dem nicht-polymerisationsfähigen Monomeren Ph₃P=N-SiMe₃ und dessen Anbindung an beide Kettenenden konnte gezeigt werden, dass beide Enden wachstumsaktiv sind. Der nachfolgende Austausch der enthaltenen Cl-Substituenten mit LiOCH₂CF₃ führte zu einem Oligophosphazen, bei dem die eingebaute PCl₂-Einheit nicht abgesättigt wird, sondern im polymeranalog funktionalisierten Polyphosphazen weiterhin als vierbindiger Phosphor in Form von P(OCH₂CF₃)₂ vorliegt. Die beidseitige Anbindung des nicht polymerisationsfähigen Monomeren wurde zwischenzeitlich auch von Manners et al. beschrieben, die zu vergleichbaren Ergebnissen kamen.

Dieses Endgruppenmonomer zeichnet sich darüber hinaus durch eine besondere Eigenschaft aus: die Substituenten, die schließlich auch im Polymer verbleiben, sind im Gegensatz zu den polymeranalog angebundenen Seitengruppen direkt P-C-verknüpft und versprechen daher eine größere Stabilität gegen saure Bedingungen. Zur Bestimmung der Stabilität der Polyphosphazene wurden auch einige Polymere gezielt mit dieser Endgruppe ausgestattet und so in den Stabilitätstests untersucht, ob dem Abbau ein Angriff auf die Seitengruppe vorausgeht und der Abbau somit entlang Kettenmitte erfolgt, oder ob wie bei einer Perlenkette der Angriff auf das Kettenende den unmittelbaren Abbau der ganzen Kette auslöst. In den Untersuchungen konnte belegt werden, dass durch die Anbindung von Ph₃P=N-SiMe₃ an den Kettenenden kein signifikanter Schutz vor Abbau gewährleistet ist, wichtig scheint einzig das direkte Umfeld entlang des Rückgrates zu sein, das wie bei TFE oder ME(E) entweder hydrophob oder hydrophil sein kann.

Von Interesse blieb dann aber noch die Frage, ob die Anbindung der Seitengruppe an das Polymerrückgrat über eine Hydroxyfunktionalität hinsichtlich der Säurestabilität noch verbessert werden kann, beispielsweise über die Anbindung über eine Aminfunktionalität oder eine direkte P-C-Verknüpfung. Auch hierzu wurden in dieser Arbeit Untersuchungen durchgeführt, die nahelegen, dass die Anbindung über eine Aminfunktion keine Verbesserung hinsichtlich der Stabilität bringt, eine Anbindung über eine direkte P-C-Bindung aber durchaus förderlich sein könnte. Die wesentliche Förderung der Stabilität lässt sich aber über eine Hydrophobierung der direkten Umgebung der Polymerkette erreichen.

Auf der Basis dieser Erkenntnisse wurde die Vorgehensweise bei der polymeranalogen Anbindung der Phosphonsäuren angepasst und nun zweistufig vorgenommen. Im ersten Schritt erfolgte die Anbindung eines hydrophobierten Diols als Spacer, der analog des TFE-Substituenten die Stabilität des Rückgrates gewährleisten sollte, im zweiten Schritt erst die Anbindung des Phosphonsäureesters an die außenstehende Hydroxyfunktionalität, ebenfalls in sehr guten Ausbeuten. Allerdings zeigten sich auch hier in beiden Stufen einige Hürden: die Anbindung des Diols führte zunächst zur doppelten Anbindung des Diols unter Schlaufenbildung, die jedoch durch einen sehr hohen Überschuss an Diol bei der Umsetzung unterdrückt werden konnte. Die anschließende Esterpaltung verlief glatt und ohne Spaltung des Polymerrückgrates, jedoch konnte eine partielle Anhydridbildung zwischen den freien Phosphonsäuren beobachtet werden, die als kontraproduktiv für den Protonenfluss in der Brennstoffzellmembran betrachtet werden kann und vermutlich durch die hohe Dichte an Phosphonsäuregruppen entlang der Polymerkette begünstigt wird.

Eine erneute Modifizierung der Synthesepipeline führte schließlich zu Phosphonsäure-substituierten Polyphosphazenen, die sehr vielversprechend für die Anwendung als Membranmaterial scheinen. Die Vorgehensweise orientiert sich stark an der vorhergehenden, jedoch wurde die Dichte der Phosphonsäuregruppen herabgesetzt und eine absichtliche Teilsubstitution mit TFE vorgenommen. Diese Polymere zeigten in den ³¹P-NMR-Spektren weder die doppelte Anbindung des Diols, noch die zuvor beobachtete Abspaltung von Wasser und Ausbildung der Phosphonsäureanhydride.

Synthese von Polyphosphazenen mit niedrigen Glasübergangstemperaturen und filmbildenden Eigenschaften für den Einsatz als protonenleitende Membranmaterialien

Für den Einsatz in Brennstoffzellen als Membranmaterialien ist es darüber hinaus wesentlich, dass die Polyphosphazene ein flexibles Rückgrat besitzen und auch eine niedrige Glasübergangstemperatur aufweisen, um die Konnektivität der Phosphonsäuregruppen zu gewährleisten. Darüber hinaus sollten die Polymere in der Lage sein, Filme auszubilden. Die Formstabilität könnte dabei auch durch Copolymerisation mit einem Hoch- T_g -Material gewährleistet werden.

Auch diese Anforderungen wurden zunächst an Modellpolymeren untersucht. Ganz generell besitzen Polyphosphazene ein sehr flexibles Rückgrat, dessen Beweglichkeit jedoch durch die Seitengruppen wesentlich beeinflusst wird. Die auf kationischem Weg hergestellten Polyphosphazene MEEP und TFEP unterscheiden sich bei RT stark, auch wenn sie aus den gleichen Precursoren und mit identischer Vorgehensweise synthetisiert wurden. MEEP mit den Oligoether-Seitengruppen ist ein nahezu farbloses transparentes honigartiges Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von knapp -75°C , während TFEP mit den fluorierten Seitengruppen ein weißer Feststoff ist, bei dem oberhalb -100°C kein Glasübergang detektiert werden konnte, dafür aber eine Kristallisation bei 56°C . Filme aus diesem Material sind äußerst spröde. TFEP aus einem thermisch gewonnenem Precursor mit einem um den Faktor 10 höheren Polymerisationsgrad dagegen bildet belastbare Filme und wird in der Literatur⁶³ sogar als Elastomer mit einer Glasübergangstemperatur von -70°C beschrieben. Diese Änderung ist folglich auf das höhere Molekulargewicht zurückzuführen. Neben der Erhöhung des Molekulargewichtes wurden in dieser Arbeit auch die Faktoren von „Störgruppen“ entlang der Kette untersucht, die die Kristallisation behindern, sowie die absichtliche Vernetzung der Ketten mit verschiedenen Diolen. Wie gezeigt werden konnte, lassen sich über diese beiden Ansätze auch mit Polyphosphazenen aus der kationischen Polymerisation mit niedrigerem Molekulargewicht filmbildende und nicht-spröde Materialien gewinnen.

Synthese von Copolymeren mit Hoch- T_g -Stützmaterialien

Das honigartige MEEP ist per se nicht in der Lage, formstabile Filme zu bilden. WIEMHÖFER et al.²¹⁷ vernetzten MEEP daher über endständige Vinylgruppen. Eine andere Möglichkeit besteht in der Synthese von Copolymeren mit einem Stützpolymer, das die Formstabilität in der Membran gewährleisten soll. Erste Versuche zur Synthese von Copolymeren waren daher ebenfalls Bestandteil dieser Arbeit.

Einen ersten Schritt zur Bildung von Blockcopolymeren stellte die beidseitige Anbindung des Endgruppenmonomers dar. Diese gelang in sehr guten Ausbeuten, ließ sich jedoch nicht erfolgreich und in ebenso guten Ausbeuten auf die Synthese von Blockcopolymeren mit Polystyrol ausweiten. Die Anpassung der Syntheseführung führte schließlich zum erfolgreichen Aufwachsen von Polyphosphazenenmonomeren auf endfunktionalisiertes Polystyrol.

Polymercharakterisierung und Molekulargewichtsbestimmung

Zur Charakterisierung wurde vor allem die ^{31}P -NMR-Spektroskopie herangezogen, da sie über die chemischen Verschiebungen der unterschiedlichen Phosphorverbindungen, die sich über einen sehr weiten Bereich von etwa 600 ppm erstrecken, und das NMR-aktive Isotop ^{31}P mit 100 % natürlicher Häufigkeit, einen sehr schnellen und eindeutigen Weg der Analyse darstellt.

Die in der Polymerchemie standardmäßig eingesetzte Gelpermeationschromatographie wurde zur Bestimmung der Molekulargewichte herangezogen. Die Kalibration der mittels UV- bzw. RI-Detektor ermittelten Werte erfolgte über eng verteilte Polystyrol-Standards. Vor dem Hintergrund, dass diese Messmethode über das hydrodynamische Volumen von Polystyrol in Lösung kalibriert wird, ist leicht ersichtlich, dass die so erhaltenen Ergebnisse generell zu niedrig ausfallen werden. Die meisten Polyphosphazene sind nur RI-aktiv, lediglich einige wenige sind auch im UV-Detektor sichtbar, weshalb einige Polyphosphazene gezielt mit aromatischen Seitengruppen (teil-)substituiert wurden. Entsprechend den Literaturempfehlungen wurden die meisten GPC-Messungen unter Zusatz von NBu_4Br durchgeführt.

Eine Alternative stellt die Kapillarviskosimetrie dar. Diese ist als Relativmethode in Einzelmessungen unbekannter Polymere bedingt durch längere Messreihen zwar erst einmal zeitaufwändiger, kann aber nach der Vermessung einiger unterschiedlicher Polyphosphazenenproben auch für schnelle Einzelmessungen herangezogen werden. Während dieser Messungen zeigte sich allerdings ein unerwarteter Effekt: alle untersuchten Polyphosphazene verhielten sich sowohl in Wasser, als auch in THF wie Polyelektrolyte.

Polyphosphazene als Polyelektrolyte

Dieses Verhalten warf eine Reihe neuer Fragen auf. Es bestätigte sich, dass die Polymere auch im endgültigen Substitutionsmuster weiterhin eine Ladung pro Kette tragen. Diese alleine konnte aber nicht die Ursache für das beobachtete

Verhalten sein, hierfür ist immer eine größere Anzahl an Ladungen entlang der Kette verantwortlich. Der molekulare Aufbau zeigt allerdings kein Indiz für das Vorliegen von Ladungen. In einem ersten Ansatz wurde daher die Ursache hierfür in der Reaktionsführung und der damit verbundenen Aufarbeitung vermutet: Gerade bei den wasserlöslichen Polymeren mit Oligoethylether-Seitengruppen könnte es sein, dass ein Rest-Lithiumsalz-Gehalt aus der Synthese in den Polymeren verblieben war. Diese Vermutung wurde durch die literaturbekannte Affinität von Oligoethern, besonders von cyclischen wie den Kronenethern, die in der Lage sind, Kationen größenspezifisch fest an sich zu binden, untermauert.

Der Polyelektrolyteffekt lässt sich in der Kapillarrisosimetrie unterdrücken, wenn in einem sehr hohen Salzüberschuss gemessen wird. In den vorgenommenen Messungen unter Zusatz von LiCl als dem Salz, das auch während der polymeranalogen Umsetzung entsteht, konnte allerdings keine Abschwächung des Effektes auch bei höherer Salzmenge beobachtet werden. Ganz entgegen den Erwartungen wird der beobachtete Effekt hierdurch sogar drastisch gesteigert. Interessanterweise ist eine deutliche Abschwächung jedoch unter Zugabe von NBu_4Br beobachtbar, das auch als Salzzusatz in der GPC von Polyphosphazenen eingesetzt wird.

Nachweis von Li^+ in Oligoether-substituierten Polyphosphazenen

Vor diesen Ergebnissen wurde nun untersucht, ob LiCl-Rückstände aus der polymeranalogen Umsetzung in den Polymeren nachgewiesen werden und ob sie für diese Beobachtungen verantwortlich sein könnten. Zu diesem Zweck wurde mittels Li-NMR-Spektroskopie und Atom-Absorptions-Spektrometrie die Li-Gehalte von MEP und MEEP ermittelt. Dabei zeigte sich ein äußerst geringer Gehalt von einem Li^+ pro 600 Wiederholungseinheiten in MEP und einem Li^+ pro 200 Wiederholungseinheiten in MEEP in der AAS sowie ein Verhältnis von 1:300 bzw. 1:100 für die Li-NMR-Spektroskopie. Die erhaltenen Werte unterscheiden sich zwar um den Faktor 2, jedoch sind auch die höheren Werte immer noch so niedrig, dass sie nicht ursächlich für den beobachteten Effekt sein können.

Grundsätzlich konnte also festgehalten werden, dass gerade MEP und MEEP sehr gut in der Lage sind, Kationen zu komplexieren, dabei Li^+ besser als das wesentlich größere NBu_4^+ . Rückstände aus der polymeranalogen Umsetzung allerdings ließen sich zwar nachweisen, jedoch lagen diese in so geringem Umfang vor, dass sie als Ursache für den in der Viskosimetrie beobachteten Polyelektrolyteffekt ausgeschlossen werden konnten.

Die hohe Fähigkeit zur Komplexierung von Li^+ zeigte sich auch in entsprechenden DSC-Messungen von LiSO_3CF_3 in MEEP. Von reinem MEEP über ein Li^+ in jeder 10. Monomereinheit bis hin zu einem Verhältnis von einem Li^+ in jeder Monomereinheit sind die Proben klar bei zunehmender Härte und weisen eine stetig steigende Glasübergangstemperatur auf. Darüber kommt es zu einer zunehmenden Phasentrennung. MEEP ist damit über einen sehr weiten Dotierungsbereich zur Komplexierung fähig. Diese Messergebnisse erklären auch die Beobachtungen aus der Viskosimetrie: MEEP ist ein hervorragender Komplexbildner für Li^+ . Die MEE-Seitengruppen komplexierten das zusätzlich zugegebene LiCl unter Trennung der Ionenpaare, was eine weitere Verstärkung der Ketten bedingte.

Polyphosphazene als polymere Basen?

Diese Erkenntnis war überaus spannend, erklärte aber nicht den beobachteten grundsätzlichen Polyelektrolyteffekt in den viskosimetrischen Messungen. Von Phosphazenen sind allerdings weitere sehr außergewöhnliche Eigenschaften bekannt, vor allem von einigen niedermolekularen Vertretern: Schwesinger et al.^{84,172} entwickelten in den 80er und 90er Jahren des letzten Jahrhunderts eine Reihe von Phosphazenenbasen, die durch ihre außergewöhnliche Basizität auffielen. Das zugrunde liegende Strukturmerkmal $[\text{PR}_2=\text{N}]$ verbindet diese Phosphazenenbasen mit den Polyphosphazenen. Die Basizität der Phosphazenenbasen resultiert aus der Delokalisierung der über das aufgenommene Proton entstandenen Ladung im Molekül. Die Frage war daher an dieser Stelle, ob dieses Konzept auch für die Polyphosphazene gelten und der beobachtete Effekt aus der Aufnahme von Protonen herrühren könnte. In diesem Fall würde es sich auch nicht um eine Eigenschaft der Seitengruppen, sondern des P-N-Systems des Rückgrates handeln.

Ein erstes interessantes Indiz hierfür war die Änderung des pH-Wertes von wässrigen Lösungen von MEEP, MEP, ME-Trimer sowie der P4-Schwesinger-Base im Vergleich zu reinem Wasser. Während die P4-Base den pH-Wert sehr stark ins Basische verschiebt und auch das ME-Trimer einen leicht basischen pH-Wert bedingt, bewirken die Polymere MEP und MEEP einen leicht sauren pH-Wert.

Erste Messungen wurden unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt, was einen Eintrag von CO_2 in die Messlösungen bedingte. Es zeigte sich, dass das cyclische Methoxyethoxy-substituierte Trimer **45** sich unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Löslichkeiten (die P4-Base ist nur im Sauren löslich und bildet darüber hinaus eine zweite Phase aus, das Trimer zeigt über den ganzen untersuchten Bereich eine sehr gute Löslichkeit) sehr ähnlich verhält, wie die Schwesingerbase. Aus den Messungen ergab sich ein Protonierungsgrad für das Trimer von etwa 1:3, was die Aufnahme je eines Protons pro Trimermolekül bedeutet.

Beide Polymere hingegen zeigten dieses Verhalten nicht. Es ist allerdings den Kurvenverläufen und den Vorbedingungen nach sehr zu vermuten, dass beide bereits in protonierter Form in den Messungen eingesetzt wurden und damit

zusätzliche Protonen mitbringen, den Titrationskurven nach etwa eines pro 20 bis 40 Wiederholungseinheiten. Diese hohe Protonierung ist stimmig mit den Beobachtungen in der Viskosimetrie.

Als wesentlich stellt sich in diesem Hinblick die Aufarbeitung der unterschiedlichen untersuchten Spezies dar. So wurden MEP und MEEP durch wässrige Dialyse aufgearbeitet, ME-Trimer aber durch basische Extraktion und die kommerziell erworbene P4-Base absolut wasserfrei. Gerade aber durch den Kontakt mit Wasser kann es bereits zu einer Protonierung des Rückgrates kommen, genauso wie die Behandlung mit einer starken Base eventuell angelagerte Protonen entfernen kann.

Die spannende Konsequenz aus dieser Hypothese ist, dass die Protonierung des $[P=N]$ -Systems nicht nur wie im Fall der P4-Base durch Delokalisierung äußerst stabile Kationen bildet, sondern auch den postulierten ersten Schritt beim Abbau der Phosphazenenketten darstellt. Es scheint also so zu sein, dass die Grundlage für den Abbau nicht in der Anlagerung der Protonen, sondern in den insgesamt herrschenden Bedingungen liegt. Eine saure Umgebung wird auch von Oligoether-substituierten Polyphosphazenen toleriert, sofern dies bei RT geschieht, bei erhöhten Temperaturen führt sie ohne Ausnahme zum Abbau der ganzen Kette. Trifluorethoxy-derivatisierte Polymere hingegen tolerieren stark saure Bedingungen sowohl bei RT, als auch in der Siedehitze.



Teil IX.

Experimentalteil



15 Allgemeine Grundlagen

15.1 Materialien

Die eingesetzten Reagenzien wurden bei VWR, Sigma Aldrich, Carl Roth, Fisher Scientific, Alfa Aesar, Fluka, Lancaster und ABCR bezogen und meist ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Lösungsmittel wurden (falls nicht anders angegeben) in HPLC-Qualität eingesetzt. Die weitergehende Reinigung und Trocknung vor der Verwendung als absolute Lösungsmittel orientierte sich an literaturbekannten Methoden.²¹⁸

Pentan, Diethylether, THF und Toluol wurden über Natrium/Benzophenon getrocknet und vor der Verwendung frisch destilliert. Zum Entgasen wurden die Lösungsmittel wiederholt mit flüssigem Stickstoff eingefroren, langsam aufgetaut und mit Stickstoff oder Argon begast.

Das cyclische Trimer $[\text{PCl}_2=\text{N}]_3$ 1 und Phosphorpentachlorid PCl_5 5 wurden vor der Verwendung im Hochvakuum sublimiert, unter Schutzgas aufbewahrt und in der Glovebox oder im Stickstoffgegenstrom eingewogen.

Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 16, Phosphortrichlorid PCl_3 4 sowie die für die polymeranalogen Substitutionen verwendeten Alkohole wurden vor jeder Synthese frisch unter Stickstoff über geeigneten Reagenzien destilliert bzw. für die weitere Verwendung entgast und in der Glovebox beziehungsweise unter Schutzgas aufbewahrt.

LiBr, LiCl sowie NaBr wurden vor der Verwendung mehrere Stunden im Hochvakuum ausgeheizt, um als Kristallwasser aufgenommene Feuchtigkeit zu entfernen.

Die deuterierten Lösungsmittel stammten von Deutero und wiesen Reinheiten von 99.9 % auf.

Zur Untersuchung der Stabilitäten im gesamten pH-Spektrum wurden Messreihen von DCl bzw. HCl sowie NaOD bzw. NaOH in Wasser angesetzt. HCl wurde in Form von konzentrierter Säure mit einem Gewichtsanteil von 37 % eingesetzt, NaOH als Reinsubstanz. DCl (38 %) und NaOD (40 %) wurden als Lösungen in D_2O von Deutero bezogen. Darüber hinaus wurden auch Experimente mit den Pufferlösungen fixanal[™] pH1 (Wasser, sowie je <5 % HCl und KCl) und fixanal[™] pH13 (Wasser, sowie <5 % NaOH und <5 % NaCl) durchgeführt.

Sämtliche für die Synthesen verwendeten Glaswaren wurden vor der Verwendung im Trockenschrank gelagert und nach dem Aufbau der Apparaturen an der Schlenklinie mehrfach ausgeheizt.

Nahezu alle Reaktionen wurden unter Stickstoff 5.0 oder im Einzelfall auch unter Argon 4.8 als Schutzgas unter Anwendung der Schlenktechnik durchgeführt. Die entsprechende Linie war mit Teflonschläuchen anstelle der sonst üblichen PVC-Schläuche versehen, lediglich an den Übergängen zur Linie und zu den anzuschließenden Glasoliven wurden kurze Stücke elastischerer Materialien verwendet. Bedingt durch die Korrosivität der verwendeten Substanzen (besonders PCl_3 und SO_2Cl_2) wurden diese recht häufig gewechselt, bei den Teflonschläuchen genügte eine regelmäßige Reinigung.

15.2 Analytische Methoden

15.2.1 Kernresonanzspektroskopie

Die ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden am Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Darmstadt in der Gruppe von Dr. Reinhard Meusinger, Privatdozent für Analytische Chemie am Fachbereich Chemie, durchgeführt. Die Messungen erfolgten in der Regel bei 300 K (25 °C) in THF- d_8 oder Deuteriumoxid, seltener in Benzol- d_6 oder Chloroform- d_3 . Als interner Standard für ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurde TMS verwendet, zur Aufnahme von ^{31}P -NMR-Spektren diente Phosphorsäure als externer Standard. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben, die Signalmultiplizitäten als s für Singulett, d für Dublett, t für Triplett, q für Quartett, p für Pentett sowie m für Multipllett. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden breitbandentkoppelt aufgenommen, die Zuordnung der Signale erfolgte dann auf der Grundlage von Datenbanken bzw. der Aufnahme entsprechender DEPT und 2-D-Spektren ($^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HMBC, $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HSQC). Auch die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren erfolgte protonenentkoppelt.

Bei allen Untersuchungen mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie ist es äußerst wichtig, den untersuchten Bereich ausreichend groß zu wählen. Er sollte stets die Spanne zwischen PCl_3 im Tieffeldbereich bei 220 ppm und PCl_6^- im Hochfeldbereich bei -300 ppm umfassen, um nicht wichtige Signale zu übersehen. Gerade bei den Phosphoranaminsynthesen liegen im Bereich zwischen -60 und +240 ppm die Signale der verschiedenen Edukte und Zwischenstufen.

Für die Messungen standen drei Spektrometer zur Verfügung, ein Bruker DRX500 (500 MHz für ^1H -, 125 MHz für ^{13}C - sowie 202 MHz für ^{31}P -NMR-Spektren) sowie ein Bruker Avance II und ein Bruker Avance III (300 MHz für ^1H -, 75 MHz für ^{13}C - sowie 121 MHz für ^{31}P -NMR-Spektren)

Die quantitativen Li-Bestimmungen führte Frau Professorin Dr. Christina Thiele an einem Bruker DRX 500 MHz (^1H Basisfrequenz 500.15 MHz) mit einem TBI Probenkopf (^1H , ^{31}P , BB mit z-Gradient) im gleichen Institut durch. Die

Spektren wurden unter der Software XWINNMR 3.5 aufgenommen (ebenfalls Bruker). Die Temperatur wurde mit einer BCU-xtreme kontrolliert (ebenfalls von Bruker) und war kalibriert, die Messtemperatur betrug 300 K.

Der untersuchte Kern (1D-Spektren) war ^7Li (im Gegensatz zu ^6Li), Frequenz 194.17 MHz. Der 90° -Puls wurde bestimmt, D1 (Abstand zwischen den Akkumulationen) war 30 s bei 32 Akkumulationen, die Spektrale Breite (=SW) betrug 40.067 ppm, die Aquisitionszeit typischerweise 2.1 s. Der Einstrahlpunkt (O1P) für ^7Li lag auf 0 und 10 ppm für Buli (um zu überprüfen, dass das Signal ein Signal und kein Artefakt ist) sowie 0 ppm für MEP 49 und MEEP 50.

15.2.2 Gelpermeationschromatographie

Die erhaltenen Polymere wurden zur Bestimmung ihrer mittleren Molekulargewichte \overline{M}_n und \overline{M}_w sowie der entsprechenden Molekulargewichtsverteilungen per GPC untersucht. Die Messungen erfolgten mit Hilfe einer Waters HPLC-Pumpe 515 sowie einem Säulensatz aus drei verschiedenen Trennsäulen von PSS, einer SDV 10^6 \AA , einer SDV 10^5 \AA sowie einer SDV 10^3 \AA . Zum Nachweis der eluierten Substanzen dienten ein Waters UV-Detektor 486 (bei 254 nm) sowie ein Waters Differentialrefraktometer 410.

Nicht alle Polyphosphazene sind mit dem UV- und/oder dem RI-Detektor bestimmbar, da sie entweder keine chromophoren Gruppen tragen, isorefraktiv mit dem Lösungsmittel sind oder in manchen Fällen auch zu stark auf dem Säulenmaterial anhaften^{197–201}. Zu diesem Zweck erfolgten die Messungen in der Regel in einer Lösung eines Tetrabutylammoniumsalzes in THF (THF mit 1 μl Toluol pro ml THF, zusätzlich 0.1 Gew.% NBu_4X ($\text{X} = \text{Br}, \text{NO}_3$)).

Die universelle Kalibration erfolgte gegen Polystyrol. Polystyrol und die verschiedenen Polyphosphazene zeigen in aller Regel aufgrund ihrer molekularen Struktur kein übereinstimmendes Verhalten in Lösung. Es ist somit mit einem deutlichen Fehler behaftet, aus der Kalibration gegen PS-Standards auf die Molekulargewichte der Polyphosphazene zu schließen. Die GPC stellt jedoch eine analytische Methode dar, mit deren Hilfe sehr schnell Aussagen über Molekulargewichte getroffen werden können. Wichtig ist zu wissen, dass die erhaltenen Molekulargewichte aufgrund des flexibleren Rückgrates und des damit besseren Knäuelverhaltens der Polyphosphazene in Lösung im Vergleich zu PS deutlich zu niedrig ausfallen.

Zur Analyse wurden 1.0–1.1 mg der zu untersuchenden Probe in 1 ml der Lösemittelmischung gelöst, etwa 100 μl entnommen und mittels eines TSP Autosamplers AS-100 mit einer Flussrate von 1 ml/min bei 35°C auf die Trennsäule aufgeben.

15.2.3 Potentiometrische Titrationen

Das Säure-Base-Verhalten verschiedener Polyphosphazene wurde unter Zuhilfenahme eines Labor-pH-Meters CG 843 als zentraler Einheit sowie einer pH-Glaselektrode (Einstabmesskette) BlueLine 14 pH (beide von Schott) beobachtet und aufgezeichnet. Aus der mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1 \text{ mV}$ bestimmten Potentialdifferenz ermittelte das pH-Meter die pH-Werte auf 3 Nachkommastellen genau. Weiterhin wurde vor jeder Messung die Glaselektrode mit zwei bzw. drei Pufferlösungen (pH 4, 7 und 10) kalibriert.

Alle titrierten wässrigen Lösungen besaßen eine anfängliche Polymerkonzentration von $[\text{ME}] = 0.04 \text{ mmol ml}^{-1}$ unter Luft und $[\text{ME}] = 0.10 \text{ mmol ml}^{-1}$ unter Argon sowie ein Startvolumen von 10 ml. Das hierzu verwendete Wasser entstammte einer Reinstwasseranlage von Millipore und zeigte nie Leitfähigkeiten oberhalb von $0.6 \mu\text{S cm}^{-1}$. Titriert wurde mit einer 1 M NaOH-Maßlösung sowie einer äquivalent verdünnten und rücktitrierten 2 M HBr-Maßlösung, beide von Fluka. Von beiden wurden -soweit nicht explizit anders beschrieben- jeweils 1.5 Äquivalente in variablen Dosen zugegeben und die Zugaben in mehreren Zyklen wiederholt. Die Dosierung erfolgte dabei mit Hilfe von Mikroliterspritzen (250, 100, 25 und 10 μl) in den Schritten 250, 100, 50, 25, 10, 5 und 3 μl . Die jeweiligen Volumina wurden entsprechend der absoluten Differenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messwerten gewählt, die im Idealfall um 0.05 pH-Einheiten lag.

Nach erfolgter Zugabe stellten sich die zugehörigen pH-Werte in der Regel innerhalb weniger Sekunden ein und die Werte konnten nach 0.5 min genommen werden. Ausnahmen hiervon ergaben sich nur in den steilen Bereichen der Messkurven mit den stärksten Änderungen des pH-Wertes durch die Säure- oder Basenzugabe mit Wartezeiten bis maximal 2 min.

Die Messungen wurden zum Teil unter Umgebungsbedingungen, zum Teil unter Argon sowie bei RT durchgeführt. Während der Titrations stieg die im System gemessene Temperatur regelmäßig um etwa 6°C an. Alle verwendeten gelösten Substanzen wurden vor deren Einsatz gezielt gereinigt und getrocknet.

15.2.4 Kapillarviskosimetrie

Für die Untersuchung der Polymere wurde ein UBBELOHDE-Verdünnungviskosimeter Oc von Schott mit einem automatischen Prozessorviskosimeterstand PVS 2.03 von Lauda verwendet. Die Aufnahme der Verdünnungsreihen erfolgte –

sofern nicht anders angegeben – bei 30 °C in vollentsalztem Wasser oder THF als LM. Der untersuchte Konzentrationsbereich lag zwischen 10^{-4} und 10^{-1} g ml⁻¹. Die übliche Vorgehensweise des kontinuierlichen Verdünnens wurde für die meisten Messungen modifiziert: anstelle des Vorlegens einer hochkonzentrierten Lösung und der anschließenden sukzessiven Verdünnung mit reinem Lösungsmittel, wurde zunächst die Lösung mit der niedrigsten Konzentration in das Kapillarviskosimeter eingefüllt und diese dann sukzessive durch Zugabe von hochkonzentrierten Polymerlösungen aufkonzentriert. Diese Methode bietet den Vorteil, dass all zu starke Sprünge in den Durchlaufzeiten durch eine „sanftere“ Änderung der Polymerkonzentration vermieden werden.

Die Messung der Durchlaufzeiten erfolgte automatisch, lediglich die Einstellungen der Konzentrationen musste von Hand vorgenommen werden. Sämtliche zu untersuchenden Proben sowie alle Reinigungsmittel wurden zur Vermeidung von Staub im Viskosimeter mit Hilfe von Einwegspritzen und Spritzenfiltern eingefüllt (25 mm PP, 5.0 µ PTFE, unsteril, Roth) und das Viskosimeter bei Nichtgebrauch auch entsprechend staubgeschützt gelagert.

15.2.5 Massenspektrometrie

ESI-Massenspektren wurden in der MS-Abteilung am Fachbereich Chemie an einem Bruker-Esquire-LC-Massenspektrometer aufgenommen. Die Messung von MALDI-TOF-Massenspektren war am Deutschen Kunststoffinstitut (seit Juli 2012 Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF, Bereich Kunststoffe) an einem MALDI 4-Massenspektrometer der Firma Kratos Analytical möglich.

15.2.6 Atom-Absorptions-Spektrometrie

Für die quantitative Bestimmung der Li-Restgehalte in den gereinigten Polymeren MEP 49 und MEEP 50 wurde ein Doppelstrahl-Photometer UV-160 der Fa. Shimadzu am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie und Physikalische Chemie in der Arbeitsgruppe von Frau Professorin Barbara Albert verwendet. Die Ionisation erfolgte mit Hilfe einer Acetylen-Luft-Flamme.

15.2.7 Differentialkalorimetrie

DSC-Messungen wurden an einer DSC1 von Mettler Toledo vorgenommen, die Einstellung der entsprechenden Temperaturprogramme sowie die Aufnahme der Messdaten erfolgten über die Hersteller-Software STARe 10.0.

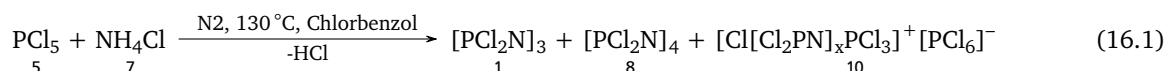
Untersucht wurden die Eigenschaftsänderungen von MEEP 50 unter Zusatz von LiSO₃CF₃ in einem Messintervall von 12 Proben zwischen purem MEEP und solchem, dass pro Monomereinheit mit 10 Li⁺ dotiert war. Die Proben wurden entsprechend der Mischungsverhältnisse präpariert und i. Vak. von Wasser und Lösungsmittelresten befreit. Je Probe wurden an der Atmosphäre etwa 5 mg Substanz eingewogen und in einem Temperaturbereich von -100 bis +150 °C vermessen. Die Heiz- und Kühlrate betrug 10 K min⁻¹, die Randtemperaturen -100 und +150 °C wurden für 2 min gehalten. Der Zyklus wurde jeweils zweimal durchlaufen, um eventuelle Feuchteanteile aus der Probenpräparation zu entfernen, die die Auswertung verfälschen könnte.



16 Beschreibung der Synthesen

16.1 Cyclische Oligomere

16.1.1 Hexachlorocyclotriphosphazen 1 und Octachlorocyclotetraphosphazen 8



In einen 2l-Rundkolben mit Rückflusskühler und nachgeschalteter Gaswasch-Apparatur (eine Gaswaschflasche mit CaCl₂, eine leere als Rückschlagsicherung sowie eine mit Wasser gefüllte) werden 400 g fein gepulvertes PCl₅ 5 (208.22 g mol⁻¹, 1.92 mol) und 120 g ebenfalls feingepulvertes NH₄Cl 7 (53.49 g mol⁻¹, 2.24 mol, 1.17 eq.) gut gemischt und mit 500 ml Chlorbenzol versetzt. Die Mischung wird eine Stunde bei RT intensiv gerührt, um eine möglichst homogene Suspension bzw. Lösung zu erzielen. Phosphorpentachlorid löst sich gut in Chlorbenzol, Ammoniumchlorid bleibt als unlöslicher Bestandteil zurück, bis es im Reaktionsverlauf zu den verschiedenen Phosphazenen umgesetzt wird. Im Anschluss erfolgt innerhalb von etwa 8 h die eigentliche Umsetzung knapp unterhalb des Siedepunktes von Chlorbenzol, während der kontinuierlich Chlorwasserstoff freigesetzt wird. Nach dem Anlaufen der Reaktion kommt es hier zu einer maximalen Gasentwicklung, die dann mehr und mehr abnimmt. Der Ansatz wird weitere zwei Tage unter Rückfluss bis zum gelinde Sieden erhitzt und der Reaktionsfortschritt per ³¹P-NMR untersucht.

Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und die erhaltene Mischung aus kristallinen (cyclische Oligomere) und öligen (offenkettige Phosphazene) Anteilen mehrfach mit ⁿPentan extrahiert. Die offenkettigen Nebenprodukte sind aufgrund ihrer salzartigen Struktur in Pentan unlöslich und verbleiben im Reaktionsansatz. Beim Einengen der Pentanlösung kristallisieren die cyclischen Oligomere aus und können durch Destillation bzw. Sublimation stufenweise mit einem Sichelkolben isoliert werden.

Die Umsetzung von PCl₅ 5 mit NH₄Cl 7 ergibt:

...an cyclischen Oligomeren

[Cl₂P=N]₃ 1: 54 %, ³¹P-NMR (121 MHz): δ ppm.

[Cl₂P=N]₄ 8: 2 %, ³¹P-NMR (121 MHz): δ -6.43 (s, 4P) ppm.

...an offenkettigen Phosphazenumsalzen

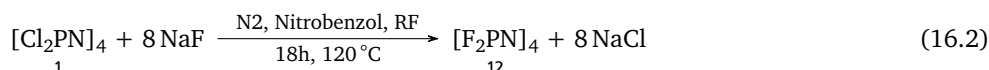
[Cl[Cl₂P=N]₂PCl₃]⁺[PCl₆]⁻ 10b : 22 %, ³¹P-NMR (121 MHz): δ 14.67 (d, 2P, PCl₃, ³J=40.1 Hz), -10.40 (t, 1P, PCl₂) ppm.

[Cl[Cl₂P=N]₃PCl₃]⁺[PCl₆]⁻ 10c : 14 %, ³¹P-NMR (121 MHz): δ 12.41 (dd, 2P, PCl₃), -12.33 (dd, 2P, PCl₂) ppm.

[Cl[Cl₂P=N]₄PCl₃]⁺[PCl₆]⁻ 10d : 8 %, ³¹P-NMR (121 MHz): δ 11.4 (m, 2P, PCl₃), -14.2 (m, 3P, PCl₂) ppm.

Die entsprechenden ³¹P-NMR-Spektren sind in Abb. 3.2 auf Seite 28 zu finden.

16.1.2 Octafluorocyclotetraphosphazen 12



In einen 50 ml-Zweihalskolben mit Innenthermometer und Intensivkühler werden 350 mg des Tetrameren [Cl₂P=N]₄ 8 (463.52 g mol⁻¹, 0.76 mmol) mit 286 mg NaF (42.0 g mol⁻¹, 6.81 mmol, 1.125 eq. bzgl. Cl) in 20 ml Nitrobenzol suspendiert. Der Intensivkühler ist an einen Kryostaten angeschlossen, der auf -60 °C temperiert ist. Nach der Zugabe von einigen µl Wasser wird die Reaktion langsam auf 120 °C erhitzt und dann für 18 h auf dieser Temperatur gehalten. Die exotherme Umsetzung zum fluorierten Tetramer startet bei etwa 40–50 °C.

Das fluorierte Tetramer besitzt im Gegensatz zu seinem chlorierten Homologen einen sehr hohen Dampfdruck und weist bei 30 °C einen Tripelpunkt auf. Der größte Teil des fluorierten Tetramers 12 kristallisiert im Kühler aus und kann nach der Umsetzung entnommen werden.

kein NMR

keine vollständige Substitution des Trimers an. Auch nach sechs weiteren Tagen kann per NMR kein vollständig funktionalisiertes Trimer identifiziert werden. Zur Absättigung der verbliebenen Cl-Substituenten wird das erhaltene Trimer daher mit einem zweifachen Überschuss an TFEOLi 43c bzgl. Cl (zur Synthese siehe Experiment 16.1.3 auf Seite 208 für 24 h bei RT umgesetzt).

Die erhaltene Lösung wird durch Zentrifugieren vom entstandenen LiCl- und MgBrCl-Niederschlag befreit. Die Anwendung verschiedener Reinigungsmethoden (Dialyse, ...) führt zu keiner Verbesserung der NMR-Spektren. Der Quadrupolkern Mg^{2+} scheint die Relaxation der P-Kerne derart zu beschleunigen, dass ihre Signale nicht aufgelöst werden können. Durch Sublimation kann ein kleiner Teil an gemischt-substituiertem Trimer sauber und frei von Mg^{2+} gewonnen werden, das PNMR*-Spektrum zeigt ein Singulett, was nur mit einer symmetrischen Substitution vereinbar ist, die beide Seitengruppen enthält.

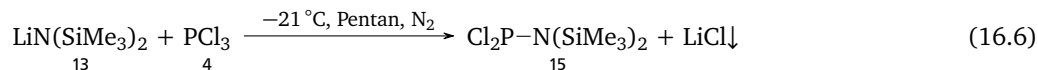
1H -NMR (300 MHz, THF): δ 4.48 (m, TFEO), 1.27 (m, EtHex), 0.88 (m, EtHex) ppm. ^{13}C -NMR (75 MHz, THF): δ 124 (q, CF_3CH_2O), 64.5 (q, CF_3CH_2O), 41.2, 34.7, 30.8, 27.7, 24.9, 15.3 und 12.1 (je s, EtHex) ppm. ^{31}P -NMR (121 MHz, THF): δ 18.9 (s, 3P) ppm.

16.2 Polymerisierbare Monomere

16.2.1 Trichloro-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin 2

Die Synthese des Phosphoranimins 2 verläuft in zwei Stufen und ist mit einer anschließenden Vakuumdestillation verbunden. Die einzelnen Schritte werden nacheinander beschrieben.

Erster Schritt: Synthese des Chlorphosphazans $\text{Cl}_2\text{P}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 15



Ein 250 ml-4-Hals-Schlenkkolben mit Magnetrührei, einem 29/32er Hülsenschliff samt Glasstopfen und Teflonmanschette (zum Einfüllen des Lithiumamids), einem 14.5/23 Hülsenschliff mit Glasstopfen (PTFE-Vakuumfett, für das während der Umsetzung benötigte Schliffthermometer), einer Olive mit Hahn und Glasküken (PTFE-Vakuumfett, zur N_2 -Zufuhr) sowie einer Kombination aus einem Hahn mit Glasküken mit 4 mm Bohrung (PTFE-Vakuumfett) und einem 14.5/23er Schliff mit umstülpbarem Gummistopfen (für die Zudosierung von PCl_3 4 und SO_2Cl_2 16) wird an der Schlenklinie ausgeheizt und in evakuiertem Zustand in eine Glovebox eingeschleust.

9.87 g $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ 13 (97 %ig, $167.33 \text{ g mol}^{-1}$, 57.2 mmol) werden eingewogen. Nach dem Ausschleusen wird der Kolben an der Schlenklinie im N_2 -Gegenstrom mit einem Innenthermometer versehen, wiederholt an der Vakuumlinie evakuiert und mit N_2 gefüllt. Nach der Zugabe von 150 ml frisch destilliertem Pentan geht ein großer Teil des Amids in Lösung, ein Rest verbleibt als fein verteilte Suspension im Kolben.

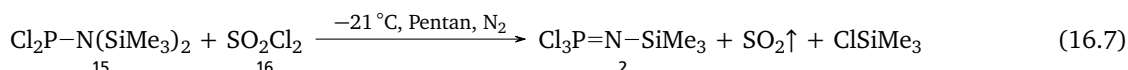
Während des Ausheizens wird ein Salz-Eisbad vorbereitet und der Reaktionskolben hierin auf -21°C gekühlt. Die Temperatur im Kolben sollte während der stark exothermen Umsetzung 0°C nicht überschreiten, um die Bildung von $\text{ClN}(\text{SiMe}_3)_2$ als inhibierendem Konkurrenzprodukt sowie eine thermisch induzierte Oligomerisierung des Monomeren zu vermeiden.

Das Septum wird im N_2 -Gegenstrom mit einer (speziell angefertigten) Silberkanüle (inert!) durchstochen und 5.1 ml PCl_3 4 ($137.33 \text{ g mol}^{-1}$, 1.574 g ml^{-1} , 1.02 eq., 58,3 mmol) über eine Spritze mit Teflonkanüle (durch die Silberkanüle einführen) langsam tropfenweise innerhalb von etwa 10 min zugegeben. Die Zwischenstufe $\text{Cl}_2\text{P}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 15 wird eine Stunde im Eisbad nachgerührt, die Vollständigkeit der Umsetzung kann am Entstehen des LiCl -Niederschlages verfolgt werden.

PCl_3 : ^{31}P -NMR (121 MHz): δ 218.7 (s) ppm.

$\text{Cl}_2\text{PN}(\text{SiMe}_3)_2$: ^{31}P -NMR (121 MHz): δ 188.4 (s) ppm.

Zweiter Schritt: Synthese des Phosphoranimins $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 2



Im Anschluss werden 4.6 ml SO_2Cl_2 16 ($134.97 \text{ g mol}^{-1}$, 1.680 g ml^{-1} , 57.2 mmol, 1.00 eq.) ebenfalls unter starker Kühlung langsam zugegeben und der Reaktionsansatz eine weitere Stunde bei max. 0°C gerührt. Über eine Schlenkfritte wird die Reaktionsmischung vom entstandenen LiCl -Niederschlag abgetrennt, mit 3 mal 20 ml Pentan nachgespült und in einem 250 ml Schlenkkolben aufgefangen.

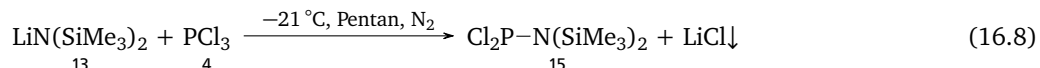
Die fraktionierte Destillation des Phosphoranimins $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 2 erfolgt über eine einfache Destillationsbrücke ohne Kühlung mit Kopfthermometer und 100 ml-Schlenkkolben zum Auffangen. Das noch enthaltene Lösungsmittel destilliert im leichten Vakuum (10^{-3} mbar, nur so lange Vakuum ziehen, dass ein gleichmäßiges Sieden erzielt wird) bei einer Kopf-temperatur um 0°C und wird direkt in einen zweiten Auffangkolben mit Hilfe von N_2 (fl) aufgefangen, ebenso das als Beiprodukt entstandene ClSiMe_3 , das bei einer Kopf-temperatur zwischen 5 und 10°C übergeht. Zuletzt wird schließlich das Monomer bei einer Kopf-temperatur von etwa 20°C durch N_2 -Kühlung isoliert und kann als leicht bläuliche klare Flüssigkeit niedriger Viskosität mit einer Ausbeute von 80–90 % erhalten werden. Die Dichte des Phosphoranimins liegt bei etwa 1.26 g ml^{-1} .

$\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$: ^1H -NMR (300 MHz): δ 0.76 (s, 9H) ppm. ^{31}P -NMR (121 MHz): δ -54.1 (s) ppm.

16.2.2 Chloro-bis-trifluorethoxy-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin 19

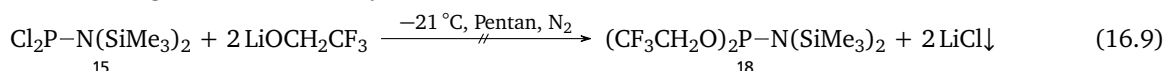
Die Synthese des Phosphoranimins 19 verläuft in drei Stufen und ist mit einer anschließenden Vakuumdestillation verbunden. Die einzelnen Schritte werden nacheinander beschrieben.

Erster Schritt: Synthese des Chlorophosphazans $\text{Cl}_2\text{P}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 15



(zur Synthese siehe die entsprechende Beschreibung für $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ auf Seite 210)

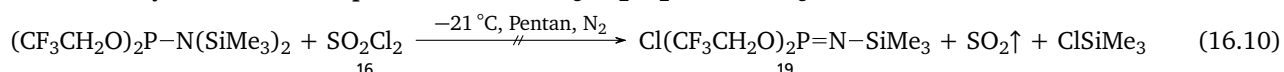
Zweiter Schritt: Einführung der Trifluorethoxysubstituenten



Zu der aus dem ersten Schritt erhaltenen Lösung des Chlorophosphazans 15 werden langsam und unter starker Kühlung 2 eq. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OLi}$ zugegeben (zur Synthese siehe TFEP 48 unter Abschnitt 16.5.2 auf Seite 219), eine weitere Stunde unter Kühlung und über Nacht gerührt. Eine Zwischenuntersuchung per ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigt eine Umsetzung, jedoch ist keine eindeutige Zuordnung möglich.

$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{PN}(\text{SiMe}_3)_2$: ^{31}P -NMR: $\delta = -$

Dritter Schritt: Synthese des Phosphoranimins $\text{Cl}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 19



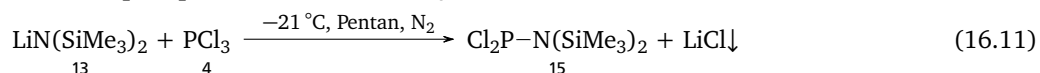
Im Anschluss werden 4.6 ml SO_2Cl_2 16 ($134.97 \text{ g mol}^{-1}$, 1.680 g ml^{-1} , 57.2 mmol, 1.00 eq.) ebenfalls unter starker Kühlung langsam zugegeben und der Reaktionsansatz eine weitere Stunde bei max. 0°C gerührt. Über eine Schlenkfritte wird die Reaktionsmischung vom entstandenen LiCl-Niederschlag abgetrennt, mit drei mal 20 ml Pentan nachgespült und in einem 250 ml Schlenkkolben aufgefangen.

Die fraktionierte Destillation des Phosphoranimins 19 erfolgt über eine einfache Destillationsbrücke ohne Kühlung mit Kopftthermometer und 100 ml-Schlenkkolben zum Auffangen. Das noch enthaltene Pentan destilliert im leichten Vakuum bei einer Kopftemperatur um 0°C und wird direkt in einen zweiten Auffangkolben mit Hilfe von N_2 (fl) aufgefangen, ebenso das als Beiprodukt entstandene ClSiMe_3 . Die destillative Trennung des Phosphoranimins und der vermutlich unvollständig substituierten Derivate vom enthaltenen THF gelingt nicht, die Siedepunkte scheinen zu nahe beieinander zu liegen. Der Ansatz wird verworfen und in modifizierter Weise wiederholt.

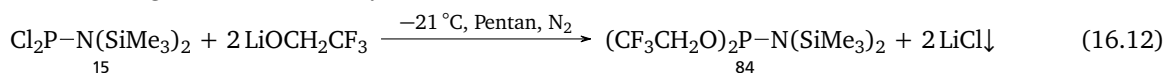
16.2.3 Bromo-bis-trifluorethoxy-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin 20

Die Synthese des Phosphoranimins 20 verläuft in drei Stufen und ist mit einer anschließenden Vakuumdestillation verbunden. Die ersten beiden Schritte entsprechen der Synthese von $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 2 und Cl-Phosphoranimins 19, siehe die Synthesen dort (Seiten 210 und 211).

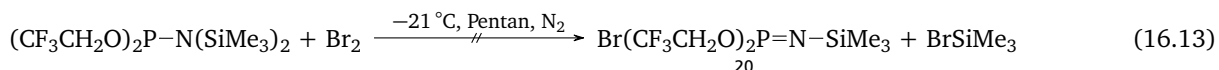
Erster Schritt: Synthese des Chlorophosphazans $\text{Cl}_2\text{P}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 15



Zweiter Schritt: Einführung der Trifluorethoxysubstituenten



Dritter Schritt: Synthese des Phosphoranimins $\text{Br}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 20



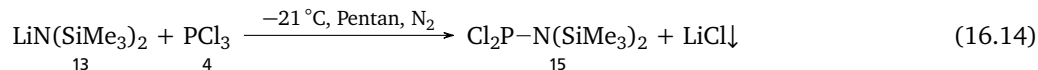
Das aus Schritt 2 erhaltene Reaktionsgemisch wird über eine Schlenkfritte filtriert und i. Vak. fraktioniert destilliert. Die Zwischenstufe 84 wird in geringen Ausbeuten erhalten, die Trennung gestaltet sich aber auch hier als schwierig. Die Oxidation des Phosphazans mit elementarem Brom geschieht in Toluol als Lösungsmittel zunächst unter Kühlung im Salz-Eisbad und wird bei RT noch eine Stunde gerührt.

Eine anschließende fraktionierte Destillation führt leider auch in diesem Fall nicht zur Isolation des Phosphoranimins 20, auch dieser Ansatz wird daher verworfen.

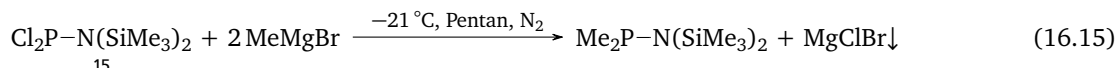
16.2.4 Bromo-dimethyl-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin 22

Die Synthese des Phosphoranimins 22^{90,219} verläuft in drei Stufen, die einzelnen Schritte werden nacheinander beschrieben. Der erste Schritt entspricht der Synthese von Cl₃P=N–SiMe₃ 2, siehe hierzu Seite 210.

Erster Schritt: Synthese des Chlorphosphazans Cl₂P–N(SiMe₃)₂ 15



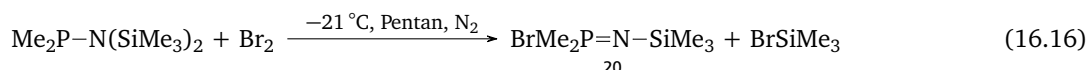
Zweiter Schritt: Einführung der Methylsubstituenten



Zu der aus dem ersten Schritt erhaltenen Lösung des Chlorphosphazans 15 werden langsam und unter starker Kühlung 2 eq. MeMgBr (3.0 M in Diethylether) langsam und tropfenweise zugegeben, eine Stunde unter Kühlung und über Nacht bei RT gerührt. Eine Zwischenuntersuchung per ³¹P-NMR-Spektroskopie bestätigt die erfolgreiche Umsetzung.

Me₂P–N(SiMe₃)₂: ³¹P-NMR (121 MHz): δ 32.2 (s) ppm.

Dritter Schritt: Synthese des Phosphoranimins BrMe₂P=N–SiMe₃ 22



Das aus Schritt 2 erhaltene Dimethylphosphazan wird durch langsame und tropfenweise Zugabe von 1 eq. Br₂ unter starker Kühlung im Salz-Eis-Bad bei –21 °C zum Bromo-dimethyl-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin BrMe₂P=N–SiMe₃ 22 oxidiert und weitere 24 h bei RT nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wird über eine Schlenkfritte filtriert, das Produkt kann durch fraktionierte Destillation rein und in zufriedenstellenden Ausbeuten erhalten werden.

BrMe₂P=NSiMe₃: ³¹P-NMR (121 MHz): δ 8.65 (s) ppm.

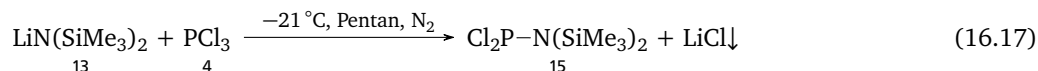
16.2.5 Bromo-bis-ethylhexyl-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin 27

Die Synthese des Phosphoranimins 27 ist auf verschiedenen Wegen möglich, zwei verschiedene Routen sind in dieser Arbeit angewendet worden und werden im Folgenden beschrieben.

BrEtHex₂P=N–SiMe₃, Route 1

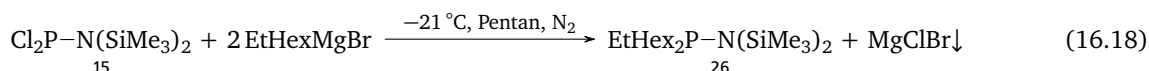
Die erste Route entspricht der bereits für das Bromo-dimethyl-phosphoranimin 22 beschriebenen Stufenfolge (siehe Abschnitt 16.2.4).

Erster Schritt: Synthese des Chlorphosphazans Cl₂P–N(SiMe₃)₂ 15



(siehe die Synthese von Cl₃P=N–SiMe₃ 2 auf Seite 210)

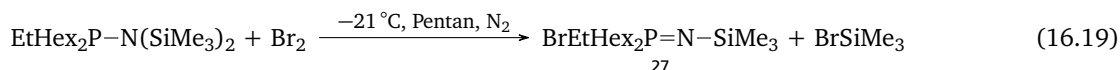
Zweiter Schritt: Einführung der Ethylhexylsubstituenten



Zu der aus dem ersten Schritt erhaltenen Lösung des Chlorphosphazans 15 werden langsam und unter starker Kühlung 2 eq. EtHexMgBr langsam zugegeben, eine Stunde unter Kühlung und über Nacht bei RT gerührt. Eine Zwischenuntersuchung per ³¹P-NMR-Spektroskopie bestätigt die erfolgreiche Umsetzung.

EtHex₂P–N(SiMe₃)₂: ³¹P-NMR (121 MHz): δ 44.9 ppm (s)

Dritter Schritt: Synthese des Phosphoranimins BrEtHex₂P=N–SiMe₃ 27



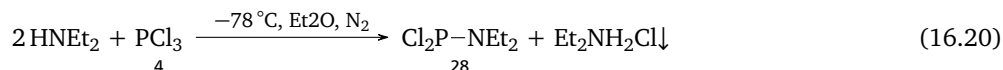
Das aus Schritt 2 erhaltene Diethylhexylphosphazan wird mit durch langsame und tropfenweise Zugabe von 1 eq. Br₂ unter starker Kühlung im Salz-Eis-Bad bei –21 °C zum Bromo-diethylhexyl-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin BrEtHex₂P=N–SiMe₃ 27 oxidiert und weitere 24 h bei RT nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wird über eine Schlenkfritte filtriert, das Produkt kann durch fraktionierte Destillation rein und in zufriedenstellenden Ausbeuten erhalten werden.

BrEtHex₂P=NSiMe₃: ³¹P-NMR (121 MHz): δ 21.5 (s) ppm.

BrEtHex₂P=N–SiMe₃, Route 2

In der zweiten Route wird zunächst ein PCl₃-Analogon mit Ethylhexyl-Substituenten dargestellt, das anschließend entsprechend der Cl₃P=N–SiMe₃-Synthese 2 mit LiN(SiMe₃)₂ 13 zum Diethylhexyl-Phosphazan umgesetzt wird. Die weitere Umsetzung entspricht dann der eben beschriebenen Syntheseroute (siehe Abschnitt 16.2.5).

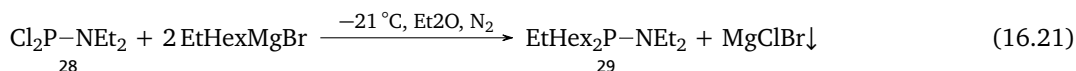
Erster Schritt: Synthese des Dichloro-*N*-diethyl-phosphazans 28



103.5 ml HNEt₂ (0.707 g ml^{–1}, 73.14 g mol^{–1}, 73.2 g, 1.0 mol) werden innerhalb von 2 h langsam zu 43.7 ml PCl₃ (1.57 g ml^{–1}, 137.33 g mol^{–1}, 68.6 g, 0.50 mol) in 300 ml abs. Diethylether unter Intensivkühlung (–78 °C, Isopropanol|N₂ (fl)) zugetropft. Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmischung unter Rühren aufgetaut und über Nacht gerührt. Et₂NH₂Cl fällt als Beiprodukt aus der Reaktionslösung aus und entsteht auch bereits als Aerosol während des Zutropfens. Das Reaktionsgemisch wird über eine Schlenkfritte filtriert und das abgetrennte Et₂NH₂Cl drei mal mit je 100 ml Diethylether gewaschen. Von der nun klaren Lösung wird das enthaltene Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand fraktioniert destilliert. Das Phosphazan kann mit einer Ausbeute von 86.5 % isoliert werden.

Cl₂P–NEt₂: ³¹P-NMR (121 MHz): δ 162 (s) ppm.

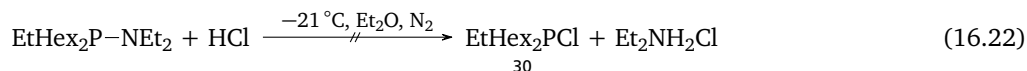
Zweiter Schritt: Einführung der Ethylhexylsubstituenten



Das aus dem ersten Schritt erhaltene Chlorphosphazan 28 wird in Diethylether gelöst. Unter starker Kühlung werden langsam 2 eq. EtHexMgBr zugegeben, eine Stunde unter Kühlung und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Eine Zwischenuntersuchung per ³¹P-NMR-Spektroskopie bestätigt die erfolgreiche Umsetzung.

EtHex₂P–NEt₂: ³¹P-NMR (121 MHz): δ 47 (s) ppm.

Dritter Schritt: Darstellung des PCl₃-Analogas EtHex₂PCl 30



Das aus Schritt 2 erhaltene Diethylhexylphosphazan wird langsam und tropfenweise mit 2.1 Äquivalenten HCl (2M in Diethylether) unter starker Kühlung im Salz-Eis-Bad bei –21 °C versetzt. Eine ³¹P-NMR-Untersuchung zeigt keine Umsetzung, auch nach weiteren 24 h Rühren ist kein Signal im erwarteten Bereich erkennbar, das Edukt-Signal aber noch sehr stark. In Anbetracht dessen, dass Route 1 zuverlässig funktioniert, wurde an dieser zweiten Route nicht weiter geforscht.

EtHex₂P–Cl: *kein NMR*

16.2.6 Chloro-bis-(ethylhexyl)-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin 31

Für die Synthese des Phosphoranimins 31 wurde die gleiche Route wie für die Synthese des Br-Äquivalentes verwendet, die Oxidation zum Phosphoranimin allerdings über Cl-haltige Oxidationsmittel versucht. Da die ersten Schritte mit der Synthese von 27 identisch sind, werden nur die Oxidationen zu 31 hier beschrieben.

Oxidation mit SO₂Cl₂ 16



Das aus Schritt 2 erhaltene Diethylhexylphosphazan wird langsam und tropfenweise mit 1 eq. SO₂Cl₂ 16 unter starker Kühlung im Salz-Eis-Bad bei –21 °C versetzt und der Reaktionsfortschritt ³¹P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Während der Umsetzung fällt ein Niederschlag aus. Weder in der Lösung, noch im Niederschlag kann im erwarteten ³¹P-NMR-Bereich (0–30 ppm) ein Signal für das Produkt 31 festgestellt werden. Diese Ergebnisse bestätigen sich in Wiederholungsversuchen, weshalb ein anderes Oxidationsmittel versucht wird.

Oxidation mit C₂Cl₆



Das aus Schritt 2 erhaltene Diethylhexylphosphazan wird langsam und tropfenweise mit 1 Äquivalent C₂Cl₆ 32 unter starker Kühlung im Salz-Eis-Bad bei –21 °C versetzt und der Reaktionsfortschritt ³¹P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Auch während dieser Umsetzung fällt ein Niederschlag aus. Weder in der Lösung, noch im Niederschlag kann im erwarteten ³¹P-NMR-Bereich (0–30 ppm) ein Signal für das Produkt 31 festgestellt werden. Diese Ergebnisse bestätigen sich in Wiederholungsversuchen, diese Versuchsreihe wurde daher eingestellt.

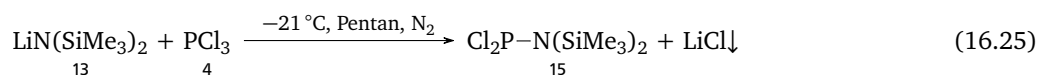
16.2.7 Chloro-bis-*t*-butyl-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin 23

Für die Synthese des Chloro-bis-*t*-butyl-Phosphoranimins 23 wurden die gleichen Synthesemethoden angewandt, wie für die entsprechenden Ethyl-hexyl-Variante 31 (siehe Abschnitt 16.2.5 auf Seite 212). Darüber hinaus wurde noch eine dritte Route angewendet, die unter (3) beschrieben wird.

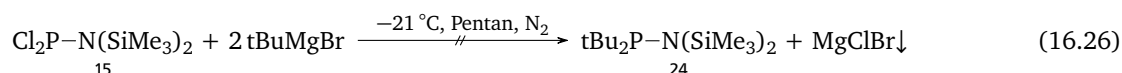
Cl^tBu₂P=N–SiMe₃, Route 1

Erster Schritt: Synthese des Chlorophosphazans Cl₂P–N(SiMe₃)₂ 15

(siehe die Synthese von Cl₃P=N–SiMe₃ 2 auf Seite 210)



Zweiter Schritt: Einführung der ^tButylsubstituenten



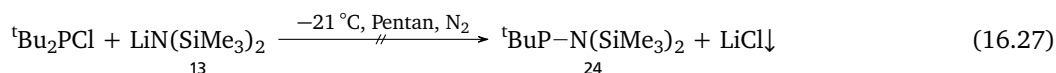
Zu der aus dem ersten Schritt erhaltenen Lösung des Chlorophosphazans 15 werden langsam und unter starker Kühlung 2 eq. ^tBuMgBr langsam zugegeben, eine Stunde unter Kühlung und über Nacht bei RT gerührt. Leider zeigen weder die Zwischenuntersuchung noch die Kontrolle nach 24 h per ³¹P-NMR-Spektroskopie eine erfolgreiche Umsetzung.

^tBu₂P–N(SiMe₃)₂: *kein NMR*

Cl^tBu₂P=N–SiMe₃, Route 2

In der zweiten Route wird wie bei BrEtHex₂P=N–SiMe₃ 27 (s. Abschnitt 16.2.5 auf Seite 213) ein PCl₃-Analogon mit t-Butyl-Substituenten als Edukt eingesetzt, das entsprechend der Cl₃P=N–SiMe₃ 2-Synthese 2 mit LiN(SiMe₃)₂ 13 zum Di(t-butyl)-phosphazan umgesetzt werden soll. Die weitere Umsetzung entspräche der für BrEtHex₂P=N–SiMe₃ 27 beschriebenen Syntheseroute.

Synthese des ^tButyl-phosphazans



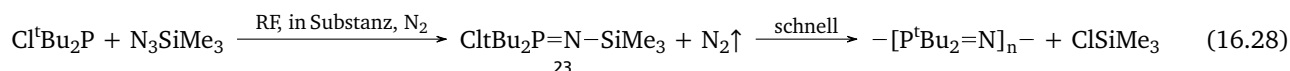
1.04 g (167.33 g mol⁻¹, 97 %, 6.22 mmol) LiN(SiMe₃)₂ 13 werden in 15 ml Pentan suspendiert und unter Kühlung gerührt. 1.2 ml (1.00 eq., 180.66 g mol⁻¹, 0.951 g ml⁻¹, 1.12 g) werden langsam ebenfalls unter Kühlung und rühren zugegeben. Kontroll-³¹P-NMR-Untersuchungen zeigen keine Umsetzung in der Kälte, auch RT und Rückfluss (40 °C) bringen keinen Fortschritt.

Das Lösemittel wird abgezogen und zunächst gegen Hexan, später gegen Toluol getauscht und die Umsetzungstemperatur entsprechend angepasst. Auch diese Schritte führen nicht zu einer Umsetzung, dieser Reaktionsansatz wurde daher verworfen.

^tBu₂P–Cl: ¹H-NMR (300 MHz): δ 1.2 (d, ³J_{PH}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz): δ 28 (d), 35 (d) ppm. ³¹P-NMR (121 MHz): δ 159.7 (s) ppm.

^tBu₂P–N(SiMe₃)₂: kein NMR

Cl^tBu₂P=N–SiMe₃, Route 3



5.0 ml Cl^tBu₂P (180.66 g mol⁻¹, 0.951 g ml⁻¹, 4.8 g, 27.9 mmol) werden in einem 250 ml-Schlenkkolben in der Kälte vorgelegt und unter Rühren 3.7 ml N₃SiMe₃ (115.211 g ml⁻¹, 0.868 g ml⁻¹, 3.2 g, 27.9 mmol) langsam zugegeben, eine Umsetzung kann nicht beobachtet werden. (Achtung: das Azid NIEMALS in der Siedehitze zugeben, sonst wird schlagartig N₂ freigesetzt und es kann zu heftigen Siedeverzügen kommen, Sollbruchstelle in der Apparatur sicherstellen. Die Umsetzung sollte auf jeden Fall bei geschlossenem Abzug stattfinden.) Nach 1 h Rühren bei RT wird die Reaktionslösung langsam auf bis etwa 80 °C erwärmt. Nach 24 h ist die Lösung gelb und klar. Der Ansatz rührt noch einige Tage bei RT nach und wird dabei zunehmend viskoser, bleibt aber klar und gelb und wird schließlich hart und spröde. Das entstandene Monomer scheint bereits von selbst polymerisiert zu haben. Proben sind nicht in Toluol, dafür sehr gut in CH₂Cl₂ löslich. Eine Lösung des Polymers in CH₂Cl₂ lässt sich gut aus Hexan fällen. Das nach Fällung erhaltene Polymer zeigt eine nahezu quantitative Ausbeute und kann als gelber, filmbildender Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz): δ 1.04 (d) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz): δ 28.9 (s) ppm. ³¹P-NMR (121 MHz): δ 39.9 (s) ppm.

16.2.8 Exkurs: Synthese der verwendeten Grignardreagenzien

Ethylhexyl-Magnesiumbromid



Ein 500 ml 3-Hals-Kolben mit Tropftrichter, Kühler und Septum wird heiß zusammengebaut und mehrfach i.Vak. ausgeheizt. 1.81 g Mg-Späne (24.3 g mol^{-1} , 74.5 mmol) werden im N_2 -Gegenstrom eingefüllt, die Apparatur erneut entgast und die Mg-Späne i. Vak. mit einem Heißluftfön leicht erhitzt. 45 ml Diethylether werden zugegeben und der Ansatz zum Rückfluss (40°C) erwärmt. Zum Starten der Reaktion werden 6 ml Ethylhexylbromid (1.080 g ml^{-1} , 6.48 g, $193.13 \text{ g mol}^{-1}$, 33.6 mmol) zugegeben und der Ansatz kurzfristig mit einem Heißluftfön lokal erhitzt, bis die Umsetzung anspringt. Die Temperaturzufuhr wird nun dauerhaft mit einem Ölbad gewährleistet.

Die restliche Menge an Ethylhexylbromid (8.7 ml, 9.40 g, 48.65 mmol) wird in 150 ml Diethylether gelöst und langsam tropfenweise über den Tropftrichter zugegeben. Die Umsetzung ist stark exotherm. Nach dem Abklingen der Reaktion wird die Temperatur des Ölbad leicht auf 45°C hochgeregelt und die Reaktion bis zum Verschwinden der Magnesiumspäne bzw. über Nacht weitergerührt.

^tButyl-Magnesiumbromid

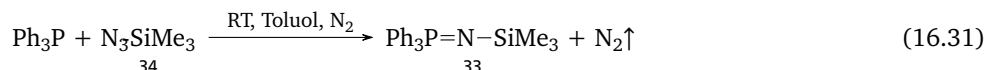


Ein 100 ml 3-Hals-Schlenkkolben mit Rückflusskühler sowie Hahn mit Glasküken und 14.5er Schliff mit Kautschukseptum für die Zudosierung der Reagenzien werden heiß zusammengebaut und mehrfach i.Vak. ausgeheizt. 0.9 g Mg-Späne (24.3 g mol^{-1} , 24.3 mmol) werden im N_2 -Gegenstrom eingefüllt, die Apparatur erneut entgast und die Mg-Späne i. Vak. mit einem Heißluftfön leicht erhitzt. 10 ml Diethylether werden zugegeben und der Ansatz zum Rückfluss (40°C) erwärmt. Zum Starten der Reaktion werden 0.2 ml ^tButylbromid (1.080 g ml^{-1} , 6.48 g, $193.13 \text{ g mol}^{-1}$, 1.8 mmol) zugegeben und der Ansatz kurzfristig mit einem Heißluftfön lokal erhitzt, bis die Umsetzung anspringt. Die Temperaturzufuhr wird nun dauerhaft mit einem Ölbad gewährleistet.

Die restliche Menge an ^tButylbromid (4.1 ml, 5.0 g, 34.0 mmol) werden in 10 ml Diethylether gelöst und langsam tropfenweise zugegeben. Die Umsetzung ist stark exotherm. Nach dem Abklingen der Reaktion wird die Temperatur des Ölbad leicht auf 45°C hochgeregelt und die Reaktion bis zum Verschwinden der Magnesiumspäne bzw. über Nacht weitergerührt.

16.3 Nicht-polymerisierbare Monomere

16.3.1 Triphenyl-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin 33



9.98 g Ph_3P (262.3 g mol^{-1} , 38.05 mmol) werden in einem 250 ml-Schlenkkolben vorgelegt, entgast und in 50 ml Toluol gelöst. Bei RT werden unter Rühren langsam 5.05 ml N_3SiMe_3 34 ($115.211 \text{ g ml}^{-1}$, 0.868 g ml^{-1} , 4.38 g, 38.05 mmol) zugegeben. (Achtung: das Azid NIEMALS in der Siedehitze zugeben, sonst wird schlagartig N_2 freigesetzt und es kann zu heftigen Siedeverzügen kommen, Sollbruchstelle in der Apparatur sicherstellen. Die Umsetzung sollte auf jeden Fall bei geschlossenem Abzug stattfinden.)

Nach 1 h Rühren bei RT wird die Reaktionslösung langsam auf bis etwa 80°C erwärmt und über Nacht gerührt. ³¹P-NMR-Proben zeigen noch keine vollständige Umsetzung, weshalb noch ein weiteres Äquivalent zu der abgekühlten Lösung gegeben und die Umsetzung weitere 24 h bei 80°C gerührt wird.

Die ³¹P-NMR-Untersuchung bestätigt die glatte Umsetzung. Das Reaktionsgemisch wird fraktioniert destilliert und das Produkt als ölige Flüssigkeit erhalten, die bei weiterem Abkühlen über Nacht auskristallisiert.

$\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 33 wird in sehr guten Ausbeuten von 90 % erhalten.

¹H-NMR (300 MHz): δ 7 (m, Ph-H, 15H), 0 (a, Me-H, 9H) ppm. ³¹P-NMR (121 MHz): δ 0 (s, 1P) ppm.

16.4 Thermische Polymerisation des cyclischen Trimers 1 zu Poly(dichlorophosphazen) 3

Die thermische Polymerisation des Trimeren 1 erlaubt kaum einen Einfluss auf die erzielbaren mittleren Molekulargewicht sowie die Polydispersität. Möglichkeiten ergeben sich bei dieser Reaktionsführung ausschließlich in der Variation der Reaktionsdauer und dem zugrunde gelegten Temperaturprogramm. In der Literatur finden sich weitere Ansätze, die sich dem Zusatz verschiedener Promotoren bedienen, um eine einheitlichere Verteilung bei definierten mittleren Molekulargewichten zu erzielen. Die einfachste auch hier angewandte Polymerisationsmethode setzt hingegen lediglich $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ 1 als Edukt des Precursorpolymeren PDCP 3 ein.



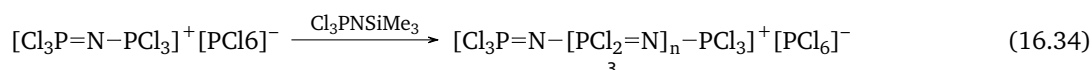
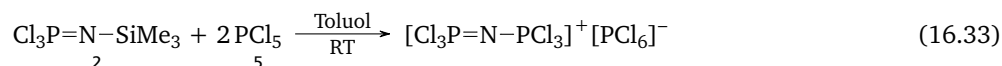
Ein Schlenkrohr wird mehrfach mit einer Folge aus verdünnter HCl, Wasser, verdünnter NaOH und Wasser gespült und im Vakuum ausgeheizt. Frisch sublimiertes $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}]_3$ 1 wird zusammen mit einem Magnetrührstäbchen bis zu einer Füllhöhe von etwa 30 % in einer Glovebox hineingegeben, das Rohr an der Schlenklinie soweit wie möglich evakuiert und gut verschlossen. Bedingt durch die Sublimationsfähigkeit des Trimeren kommt es während der Umsetzung zu einer Druckerhöhung im Rohr, die nicht durch einen Druckausgleich egalisiert wird. Die Einstellung eines Vakuums vorab soll den sich einstellenden Druck vermindern und den Bombencharakter der Reaktionsführung minimieren. Das Rohr muss während der Polymerisationszeit über das gesamte Volumen gleichmäßig geheizt werden, um ein Sublimieren des Trimeren aus der Reaktionszone heraus zu verhindern. Die hier verwendete Temperiermethode bedient sich eines Heizbandes, das zusammen mit den entsprechenden Temperaturfühlern fest um das Rohr gewickelt und mit einem Glasfaserband fixiert wird. Wichtig ist, die Fühler nur ein kurzes Stück mit einzubauen, um eine Überhitzung zu verhindern. Über einen Regler wird ein Heizprogramm angelegt, welches das System innerhalb einer kurzen Zeitspanne auf die benötigte Reaktionstemperatur von 250 °C aufheizt, sie kontrolliert und innerhalb eines definierten Bereiches hält. Während des Aufheizens und Schmelzens des Trimeren wird kurzfristig eine große Menge Energie freigesetzt, die bei der Konzeption des Heizprogrammes berücksichtigt werden muss. Das Trimere sublimiert bei erhöhter Temperatur und erniedrigtem Druck sehr leicht, wodurch sich innerhalb des verschlossenen Rohres ein hoher Druck ausbildet. Als Sicherung empfiehlt es sich, die Umsetzung im geschlossenen Abzug und zusätzlich in einem Metallzylinder durchzuführen. Die Polymerisation sollte nie zu vollständigem Umsatz geführt werden, da es ansonsten zu Vernetzungsreaktionen kommen kann. Thermische Polymerisationen benötigen etwa 3.5-6 h, je nach Ansatzgröße. Die erhaltene Reaktionsmischung besteht aus einem hochviskosen Polymeranteil sowie kristallinem cyclischen Trimer und Tetramer, welches über Ring-Ring-Gleichgewichte entsteht. Die Oligomere lassen sich durch erneute Sublimation im Vakuum aus dem Polymer entfernen und für weitere Umsetzungen einsetzen. Das verbliebene PDCP 3 ist hochviskos, transparent und zeigt oft eine leichte hellbraune Färbung.

^{31}P -NMR (121 4, CDCl_3): δ -16.4 (s) ppm.

16.5 PCl₅-initiierte Polymerisation von Cl₃P=N–SiMe₃ 2 zu PDCP 3

16.5.1 Klassische beidseitig wachsende Polymerisation

Die PCl₅-initiierte Polymerisation des Phosphoranimins 2 erlaubt eine feine Einstellung des Molekulargewichtes respektive des Polymerisationsgrades über einen weiten Bereich zwischen einem und bis zu 1000 Wiederholungseinheiten bei kleinen Polydispersitäten. Die in dieser Arbeit standardmäßig eingesetzte Anzahl an Wiederholungseinheiten liegt bei 700. Für viele Untersuchungen wurden auch deutlich kürzere Ketten mit nur einigen wenigen, bis hin zu 20–50 Wiederholungseinheiten synthetisiert. Entscheidend dabei ist das Verhältnis zwischen dem eingesetzten Phosphoranimin 2 und dem Initiator der Polymerisation, PCl₅. Pro wachsender Kette werden hier 2 Moleküle PCl₅ benötigt, eines addiert an das Monomer unter Ausbildung eines Phosphazaniumkations, das bei weiterer Monomerzugabe die wachsende Kette darstellt, das andere bildet das entsprechende Gegenion [PCl₆][–]. Wie es sich gezeigt hat, lassen sich auch andere Gegenionen einsetzen, jedoch werden mit keinem anderen ähnlich gut Ergebnisse erzielt.²²⁰



11.04 g Cl₃P=N–SiMe₃ 2 (39.0 mmol) werden in 50 ml Toluol gelöst und durch Zugabe von 29.3 mg PCl₅ 5 (0.14 mmol, 208.24 g mol^{–1}, 1 PCl₅:350 Cl₃P=N–SiMe₃) in 2 ml Toluol initiiert. Die Reaktion startet sofort bei der Zugabe des Initiators, kann aber durch eine Temperierung auf 40 °C noch beschleunigt werden. Die Kontrolle des Reaktionsfortschrittes nach 24 h (in manchen Fällen dauert die Umsetzung bis zu 48 h, für sehr hohe M:I-Verhältnisse auch länger) belegt die Vollständigkeit der Umsetzung sowie anhand der Intensität der endständigen [Cl₂P=N]-Gruppen auch das Erreichen des angestrebten Molekulargewichtsbereiches. Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile kann das Precursorpolymer PDCP 3 quantitativ erhalten werden. Soll PDCP 3 direkt im Anschluss polymeranalog umgesetzt werden, so empfiehlt es sich, aus der Polymerisationslösung nur das niedermolekulare Beiprodukt ClSiMe₃ i. Vak. abzudestillieren, um PDCP als toluolische Lösung zu erhalten. Das Beiprodukt würde bei der polymeranalogen Umsetzung mit den eingesetzten Reagenzien zur Funktionalisierung ebenfalls reagieren.

Bei kurzen Phosphazenenketten können die verschiedenen P-Atome im ³¹P-NMR-Spektrum zugeordnet werden, ab einer Anzahl von etwa 50 Wiederholungseinheiten verschwinden die Signale der äußeren Kettenglieder zugunsten der Signale der mittleren Glieder, die nun in der Mehrheit vorliegen. Abbildung 4.1 auf Seite 42 demonstriert die Abhängigkeit der Abbildbarkeit der Kettenlänge im ³¹P-NMR-Spektrum. Darüber hinaus empfiehlt es sich für sehr kurze „Poly“-Phosphazene mit bis zu 50 Wiederholungseinheiten, die Umsetzung in ClSiMe₃ als Lösungsmittel durchzuführen.¹¹⁸ Bis zu diesem Polymerisationsgrad sind die wachsenden Ketten in Toluol unlöslich, oberhalb sind sie es in ClSiMe₃.

³¹P-NMR (121 MHz, CDCl₃): δ –16.36 (s, mittlere Kettenglieder) ppm.

16.5.2 Endfunktionalisierungen am Poly(dichlorophosphazen) mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 33

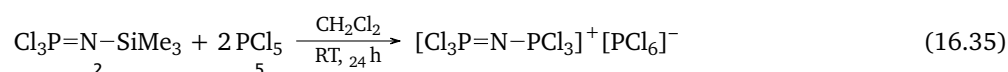
Endfunktionalisierungen können für alle kationisch polymerisierten Polyphosphazene unabhängig von ihrem Polymerisationsgrad getätigt werden und wurden in dieser Arbeit auch für ganz unterschiedliche Polymere angewendet. Anhand von zwei Beispielen im niedermolekularen Bereich sollen die Möglichkeiten dieser Umsetzung beschrieben werden.

Die angegebenen chemischen Formeln bilden die Realität nur in einer begrenzten Form ab. FLUCK et al. belegten, dass die positiven Ladungen zumindest in den kurzen Phosphazeniumionen delokalisiert sind und nicht ausgeglichen werden, was sich auch in den hier aufgenommenen MALDI-Spektren sowie in der neueren Literatur widerspiegelt^{131,220,221}

Synthese kurzer Phosphazeniumkationen und deren Endfunktionalisierung mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$

Die Synthese endfunktionalisierter Polyphosphazene mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 33 verläuft in mehreren Stufen, die im Folgenden beschrieben werden.

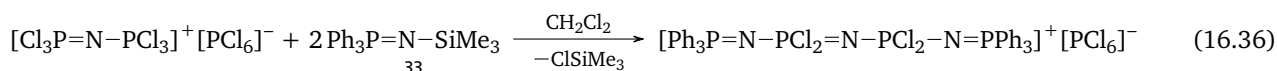
1. Synthese sehr kurzer Phosphazeniumkationen



0.51 g PCl_5 5 (98 %, $208.22 \text{ g mol}^{-1}$, 2.4 mmol) werden unter Schlenkbedingungen in 30 ml CH_2Cl_2 suspendiert. 0.15 ml $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 2 (etwa 1.1 mmol, 1.18 g ml^{-1} , $224.53 \text{ g mol}^{-1}$) werden zügig zugegeben und 24 h bei RT gerührt. Die vormalig weiße Suspension nimmt eine hellgelbe Färbung an.

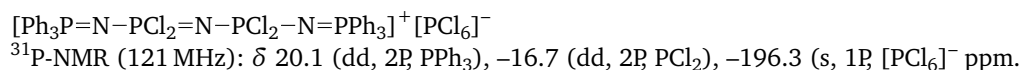
Aufgrund der teilweisen Unlöslichkeit der Reaktanden und Produkte wird hier auf eine Zwischenuntersuchung per NMR verzichtet.

2. Funktionalisierung der Kettenenden mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$

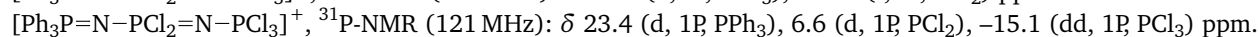
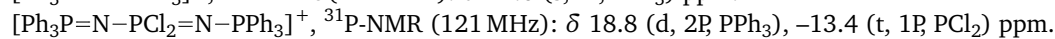
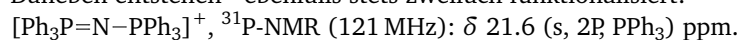


0.84 g $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 33 (2.4 mmol, $249.52 \text{ g mol}^{-1}$) werden in 2 ml CH_2Cl_2 gelöst und zügig zugegeben. Innerhalb kurzer Zeit schlägt die Farbe von hellgelb über dunkelgelb und kräftig rosa nach kräftig gelb um und die Suspension klärt sich unter leichter Erwärmung.

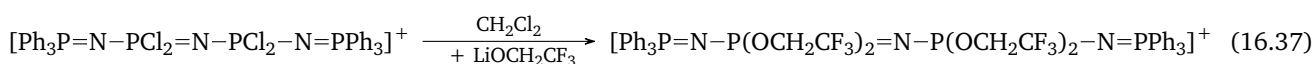
Die Beobachtung des Reaktionsfortschrittes mittels ^{31}P -NMR zeigt, dass sämtliches $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 2 und $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 33 umgesetzt wurden. Hauptprodukt der Umsetzung ist das zweifach endfunktionalisierte Phosphazeniumkation.



Daneben entstehen - ebenfalls stets zweifach funktionalisiert:



3. Austausch der Chlorid- durch Trifluorethoxy-Substituenten

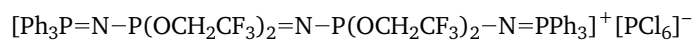


Im letzten Schritt werden die vorhandenen Cl-Substituenten durch die beständige $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ -Seitengruppe ersetzt. 1.05 ml $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 43a (14.4 mmol , 1.3 eq. in Bezug auf Cl, $100.04 \text{ g mol}^{-1}$, 1.373 g ml^{-1}) werden in 5 ml THF gelöst und unter Kühlung mit 8.1 ml nBuLi (1.6 M in Hexan, 13 mmol) versetzt. Die so entstandene Li-Alkoholatlösung wird ebenfalls unter Kühlung zu der Lösung des endfunktionalisierten Phosphazeniumions gegeben, der ausfallende LiCl-Niederschlag veranschaulicht den Fortgang der Umsetzung.

Die Beobachtung des Reaktionsfortschrittes per ^{31}P -NMR zeigt zudem, dass während der Umsetzung mit dem Alkoholat das $[\text{PCl}_6]^-$ -Signal bei -296.3 ppm zugunsten eines neuen bei -153.2 ppm verschwindet. Auf der Basis von ^{31}P -NMR-Tabellen liegt die Vermutung nahe, dass es sich hier um $[\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_6]^-$ handelt.

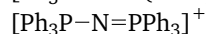
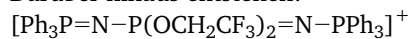
Der Reaktionsansatz wird durch Zentrifugieren vom entstandenen LiCl-Niederschlag getrennt und die verbliebene Lösung 1:1 mit Wasser versetzt, wodurch sich zwei Phasen ausbilden. Beide, sowohl die wässrige, als auch die organische,

werden getrennt voneinander i. Vak. eingeengt und per NMR untersucht. Das Produkt, das in der organischen Phase enthalten ist, wird mittels Dialyse (Schlauchmembran mit MWCO 1000) gegen Wasser gereinigt. Nach 12 Tagen kann das kurzkettige Phosphazen nach dem Entfernen des Wassers i. Vak. in guter Ausbeute als zart hellgelbe, zähflüssige Substanz erhalten werden.

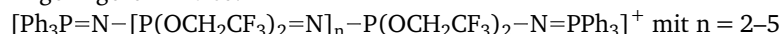


^{31}P -NMR (121 MHz): δ 20.1 (dd, 2P, PPh₃), -16.7 (dd, 2P, PCl₂), -296.3 (s, 1P, [PCl₆]⁻) ppm.

Darüber hinaus entstehen:



In geringerem Maße:

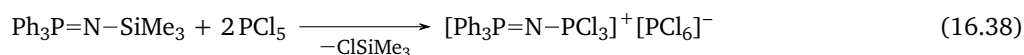


Kettenstart am Phenylmonomer 33

Die Umsetzung von herkömmlich synthetisiertem PDCP mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ **33** führt – wie gezeigt werden konnte – in der Hauptsache zu beidseitig funktionalisierten Polyphosphazenen. Diese beidseitige Funktionalisierung belegt zudem die Ununterscheidbarkeit der beiden Kettenenden und das damit bedingte beidseitige Kettenwachstum.

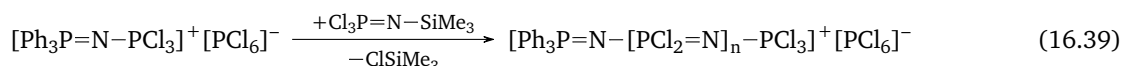
Eine weitere Route startet vom Triphenylphosphoranimins **33** selbst aus und führt nach der Initiierung mit PCl_5 und der Zugabe des Trichlorophosphoranimins **2** zu einseitig wachsenden Ketten, die nach Abschluss der Polymerisation auch am zweiten Kettenende endfunktionalisiert werden können.

1. Initiierung des Triphenylphosphoranimins **33** mit PCl_5



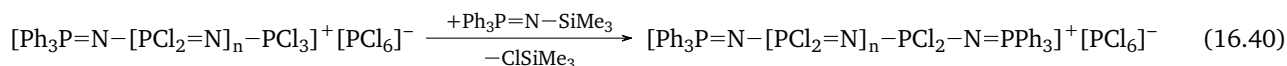
In einem 100 ml-3-Hals-Kolben werden 127.0 mg PCl_5 (0.61 mmol, 208.24 g mol⁻¹) in 25 ml Toluol vorgelegt. 106.6 mg $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$ **33** (0.305 mmol, 349.52 g mol⁻¹) werden zugegeben. Zunächst lösen sich beide Edukte gut in Toluol, nach kurzer Zeit bildet sich jedoch ein flockiger weißer Niederschlag – die initiierte Spezies ist aufgrund ihrer Ladung in Toluol unlöslich.

2. Kettenwachstum durch Zugabe von $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ **2**



Zu der Suspension werden 5.3 ml $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$ **2** (224.53 g mol⁻¹, 1.18 g ml⁻¹, 6.3 g, 28.0 mmol, ca. 100 WE) gegeben, das Monomer wächst auf die initiierte Spezies auf, die wachsende Kette geht wieder in Lösung. Per NMR kann der Fortschritt der Polymerisation sehr gut verfolgt werden, mit 100 WE ist die Polymerisation über Nacht beendet.

3. Endfunktionalisierung mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ **33**



Zur Endfunktionalisierung wird die wachsende Kette mit weiteren 0.305 mmol $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$ **33** versetzt.

16.6 Polymeranaloge Umsetzungen mit verschiedenen Alkoholen

Sowohl aus der thermischen Polymerisation von Hexachlorocyclotriphosphazen 1, als auch aus der PCl_5 -initiierten Polymerisation von Trichlorotrimethylsilylphosphoranimin 2 ob mit oder ohne Endfunktionalisierung resultieren Polydichlorophosphazene 3. Die erhaltenen Polymere unterscheiden sich in der Kettenlänge und in der erzielbaren Polydispersität. Eine Einstellbarkeit und ein recht kleiner PDI ist bei der PCl_5 -initiierten Polymerisation möglich, dafür ist das erzielbare Molekulargewicht auf den Bereich von etwa 10 bis 10^5 g mol^{-1} begrenzt. Die thermische Polymerisation des Trimeren führt sämtlich zu Polymeren im Bereich von 10^6 g mol^{-1} , die aber breitere PDIs sowie verzweigte oder sogar vernetzte Anteile aufweisen können. Auf beide Arten erzeugte Polydichlorophosphazene 3 aber haben gemein, dass die enthaltenen Cl-Substituenten sehr hydrolyselabil sind und polymeranalog ausgetauscht werden müssen.

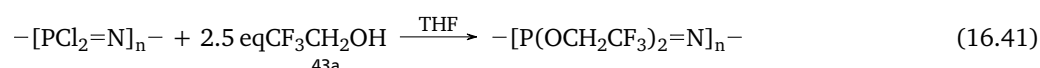
16.6.1 Poly(bistrifluoroethoxyphosphazen) TFEP 48

Die Umsetzung mit Trifluorethanol 43a in reiner Form, in Form seiner Alkoholate $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ 43b oder $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OLi}$ 43c oder über die Aktivierung mit Cs_2CO_3 stellt in dieser Arbeit das meist verwendete System zur polymeranalogen Umsetzung dar. Dies ist begründet in der ausgesprochen glatt verlaufenden Reaktion, der leichten Aufarbeitung der entstehenden Produkte sowie den durch diese Seitengruppen induzierten Eigenschaften wie etwa der im Vergleich mit anderen Seitengruppen besonderen Stabilität der Polymere gegen hydrolytischen Abbau. Generell ist aber festzuhalten, dass die Umsetzungen mit $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OLi}$ 43c am zügigsten und vollständigsten ablaufen, während die Umsetzungen mit Cs_2CO_3 besonders die Hydrophilie der erhaltenen Polymere im Vergleich zu den Li- und Na-Alkoholaten deutlich ändert.

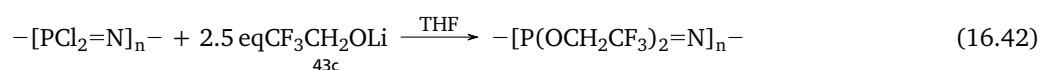
Die notwendige Menge Alkohol richtet sich (sofern kein Aufarbeitungsschritt nach der Polymerisation vorgenommen wird, wie etwa eine Destillation des Ansatzes, um alle LM und Beiprodukte zu entfernen) nach der verwendeten Stoffmenge an Monomer. Diese muss verdoppelt werden, um die Stoffmenge an Chlorsubstituenten zu erhalten. Weiterhin befindet sich in der Reaktionsmischung auch noch ein Monomer-Äquivalent ClSiMe_3 , welches mit dem Alkoholat reagieren kann. Zusätzlich werden zwei Monomer-Äquivalente als Überschuss mit eingerechnet. Dies bedeutet, dass insgesamt die fünf-fache Menge an Alkohol im Vergleich zum Monomer bzw. die 2.5-fache Menge im Vergleich zu den Cl-Substituenten eingesetzt wird. Lösungsmittel für die polymeranaloge Umsetzung ist THF, das Volumen ist abhängig von der gewählten Aktivierungsmethode.

^{31}P -NMR (121 MHz, THF): δ –7.9 (s) ppm. (Für Polymere mit $DP > 50$ –100)

1. Umsetzung mit dem reinen Alkohol $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 43a⁵⁸



2. Umsetzung mit $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OLi}$ 43c

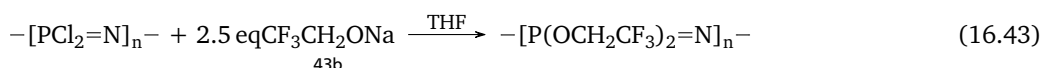


Beispiel

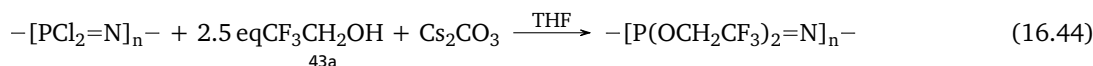
In einem 250 ml-Schlenkkolben werden 6.0 ml $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($100.04 \text{ g mol}^{-1}$, 1.373 g ml^{-1} , 8.24 g, 82.3 mmol) in 90 ml THF vorgelegt und im Salz-Eis-Bad auf -15°C gekühlt. 36.0 ml $^n\text{BuLi}$ (1.6 M in Hexan) werden langsam unter weiterer Kühlung zugegeben und eine halbe Stunde nachgerührt. Für die Umsetzung mit dem Li-Alkoholat wird für THF aufgrund der besseren Löslichkeit und der Wärmeentwicklung während der Alkoholatsynthese das zehn- bis fünfzehnfache des Alkoholvolumens verwendet. $^n\text{BuLi}$ wird zur Vermeidung einer Reaktion mit dem Precursorpolymer PDCP im Unterschuss mit der 0.9-fachen Menge zudosiert. Der Alkohol wird gelöst und gekühlt vorgelegt, $^n\text{BuLi}$ langsam zugetropft und die Alkoholatlösung daraufhin für etwa 0.5–1 h nachgerührt. Die PDCP-Lösung wird nun zügig zugegeben, bei Bedarf unter Kühlung im Salz-Eis-Bad, die Umsetzung ist in der Regel über Nacht quantitativ, das Einsetzen der Reaktion kann anhand der Niederschlagsbildung verfolgt werden.

Die Aufreinigung gelingt leicht durch Dialyse gegen Wasser. Das trifluorethoxy-substituierte Polymer fällt in wässriger Lösung aus, niedermolekulare Bestandteile hingegen wie etwa LiCl lösen sich und können mit dem Wechselwasser abgetrennt werden. Die Dialyse wird durch die Bestimmung der Leitfähigkeit des Dialysewassers verfolgt und erst bei Erreichen eines konstant niedrigen Wertes beendet.

3. Umsetzung mit CF₃CH₂ONa **43b**⁵⁸



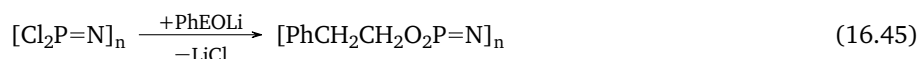
4. Umsetzung mit CF₃CH₂OH **43a** und Cs₂CO₃



Beispiel

In einem 250 ml-Schlenkkolben werden 36 mmol PDPCP **3** in 100 ml THF vorgelegt. 11.7 ml CF₃CH₂OH (100.04 g mol⁻¹, 1.373 g ml⁻¹, 16.4 g, 164 mmol) und 58.6 g Cs₂CO₃ (325.82 g mol⁻¹, 180 mmol) werden zugegeben und die Umsetzung unter intensivem Rückfluss für 48 h geführt. Das erhaltene Material unterscheidet sich in seinen Eigenschaften deutlich von jenem, das mit dem Li-Alkoholat gewonnen wurde, auch wenn die jeweiligen NMR-Spektren identisch sind. Diese Eigenschaftsänderungen sind daher vermutlich durch die verwendeten Kationen bedingt. Verbunden mit dem hohen Molekulargewicht von Cs₂CO₃ sind zudem große Mengen des Salzes notwendig.

16.6.2 Poly(bisphenethoxyphosphazen) PhEOP **52**

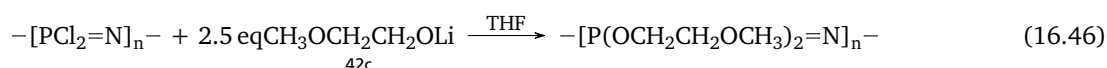


In einem 500 ml-Schlenkkolben werden 26.9 ml PhEOH (122.16 g mol⁻¹, 1.02 g ml⁻¹, 27.4 g, 224 mmol, 2 eq. bzgl. Cl) in 135 ml THF (V_{THF} = 5faches V_{PhEOH}) vorgelegt und im Salz-Eis-Bad auf -15 °C gekühlt. 112 ml ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 179 mmol, 0.8 eq. bzgl. PhEOH) werden langsam unter weiterer Kühlung zugegeben und eine halbe Stunde nachgerührt. Die PDPCP-Lösung (56 mmol in 60 ml Toluol) wird nun zügig zugegeben, bei Bedarf unter Kühlung im Salz-Eis-Bad, die Umsetzung ist in der Regel über Nacht quantitativ, das Einsetzen der Reaktion kann anhand der Niederschlagsbildung verfolgt werden.

Die Aufreinigung geschieht durch Ausfällen aus Diethylether, die Nachreinigung durch Dialyse gegen Wasser. Das Phenethoxy-substituierte Polymer wird als 5%ige Lösung in THF in das 10fache Volumen an gekühltem Diethylether eingetropft, es fällt flockig und setzt sich gut als Niederschlag ab. Zur Nachreinigung wird das erhaltene Polymer in möglichst wenig THF gelöst und gegen Wasser dialysiert.

³¹P-NMR (121 MHz, THF): δ -8.1 (s) ppm. (Für Polymere mit DP > 50–100)

16.6.3 Poly(bismethoxyethoxyphosphazen) MEP 49



In einem 500 ml-Schlenkkolben werden 17.5 ml $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (76.1 g mol^{-1} , 0.964 g ml^{-1} , 16.9 g, 221.5 mmol, 2.5 eq. bzgl. Cl) in 90 ml THF ($V_{\text{THF}} = 5\text{faches } V_{\text{MEOH}}$) vorgelegt und im Salz-Eis-Bad auf -15°C gekühlt. 125 ml $^n\text{BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 200 mmol, 0.9 eq. bzgl. MEOH) werden langsam unter weiterer Kühlung zugegeben und eine halbe Stunde nachgerührt. Die PDCP-Lösung (88.6 mmol in Toluol) wird nun zügig zugegeben, bei Bedarf unter Kühlung im Salz-Eis-Bad, die Umsetzung ist in der Regel über Nacht quantitativ, das Einsetzen der Reaktion kann anhand der Niederschlagsbildung verfolgt werden.

Die Aufreinigung gelingt leicht durch Dialyse gegen Wasser. Das Methoxyethoxyethoxy-substituierte Polymer löst sich gut in Wasser, verbleibt aber aufgrund der molekularen Ausschlussgrenze des jeweiligen Dialyseschlauches im Schlauch, während die niedermolekularen Bestandteile hindurchdiffundieren und mit dem Wechselwasser abgetrennt werden können. Die Dialyse wird durch die Bestimmung der Leitfähigkeit des Dialysewassers verfolgt und erst bei Erreichen eines konstant niedrigen Wertes beendet.

^{31}P -NMR (121 MHz, THF): δ –8.1 (s) ppm. (Für Polymere mit $DP > 50$ –100)

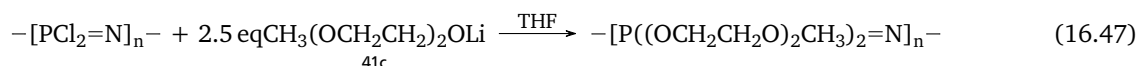
pH-abhängige Untersuchungen

MEP 49 wurde auf seine Stabilität unter verschiedenen wässrigen Umgebungsbedingungen hin untersucht. Tabelle 16.1 auf Seite 223 gibt einen Überblick über die eingesetzten Mengen an Polymer sowie D_2O , HCl und NaOD.

Tabelle 16.1.: Übersicht der pH-abhängigen NMR-Experimente mit endfunktionalisiertem MEP 49. Die einzelnen Proben werden als Lösungen in D_2O mit verschiedenen Mengen an DCl oder NaOD versetzt und NMR-spektroskopisch untersucht. Es zeigt sich ein vom Säure- beziehungsweise Basegehalt abhängiges Verhalten, welches nach Energiezufuhr (20 h bei 70°C) eine noch deutlichere Ausprägung zeigt.

Probe	MEP		D ₂ O	DCl			NaOD		
Äq ME	[mg]	[mmol]	[ml]	[mmol]	[μl]	[ml]	[mmol]	[μl]	[ml]
DCl _{konz.} (14.0)	98	0.5	–	7.1	–	0.60	–	–	–
5.0	98.0	0.5	0.39	2.50	–	0.21	–	–	–
2.0	97.6	0.5	0.51	1.00	85.2	–	–	–	–
1.0	97.6	0.5	0.56	0.50	42.6	–	–	–	–
0.5	97.9	0.5	0.58	0.25	21.3	–	–	–	–
pur	97.5	0.5	0.60	–	–	–	–	–	–
0.5	98.3	0.5	0.58	–	–	–	0.25	17.5	–
1.0	97.6	0.5	0.57	–	–	–	0.5	35.1	–
2.0	97.5	0.5	0.53	–	–	–	1.0	70.2	–
5.0	97.8	0.5	0.42	–	–	–	2.5	–	0.18
NaOD _{konz.} (16.5)	98	0.5	–	–	–	–	8.3	–	0.60

16.6.4 Poly(bismethoxyethoxyethoxyphosphazen) MEEP 50



In einem 500 ml-Schlenkkolben werden 23.7 ml $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ($120.15 \text{ g mol}^{-1}$, 0.965 g ml^{-1} , 22.8 g, 190.0 mmol, 4 eq. bzgl. Cl) in 120 ml THF ($V_{\text{THF}} = 5$ faches V_{MEEOH}) vorgelegt und im Salz-Eis-Bad auf -15°C gekühlt. 100 ml $^n\text{BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 171 mmol, 0.9 eq. bzgl. MEEOH) werden langsam unter weiterer Kühlung zugegeben und eine halbe Stunde nachgerührt. Die PDCP-Lösung (47.5 mmol in Toluol) wird nun zügig zugegeben, bei Bedarf unter Kühlung im Salz-Eis-Bad, die Umsetzung ist in der Regel über Nacht quantitativ, das Einsetzen der Reaktion kann anhand der Niederschlagsbildung verfolgt werden.

Die Aufreinigung gelingt leicht durch Dialyse gegen Wasser. Das Methoxyethoxyethoxy-substituierte Polymer löst sich gut in Wasser, verbleibt aber aufgrund der molekularen Ausschlussgrenze des jeweiligen Dialyseschlauches im Schlauch, während die niedermolekularen Bestandteile hindurchdiffundieren und mit dem Wechselwasser abgetrennt werden können. Die Dialyse wird durch die Bestimmung der Leitfähigkeit des Dialysewassers verfolgt und erst bei Erreichen eines konstant niedrigen Wertes beendet.

^{31}P -NMR (121 MHz, D_2O): δ -6.7 (s) ppm. (Für Polymere mit $DP > 50$ –100)

pH-abhängige Untersuchungen

MEEP 50 wurde auf seine Stabilität unter verschiedenen wässrigen Umgebungsbedingungen hin untersucht. Tabelle 16.2 auf Seite 224 gibt einen Überblick über die eingesetzten Mengen an Polymer sowie D_2O , HCl und NaOD.

Tabelle 16.2.: Übersicht der pH-abhängigen NMR-Experimente mit endfunktionalisiertem MEEP 50. Die einzelnen Proben werden als Lösungen in D_2O mit verschiedenen Mengen an DCl oder NaOD versetzt und NMR-spektroskopisch untersucht. Es zeigt sich ein vom Säure- beziehungsweise Basegehalt abhängiges Verhalten, welches nach Energiezufuhr (20 h bei 70°C) eine noch deutlichere Ausprägung zeigt.

Probe Äq ME	MEEP		D_2O [ml]	DCl			NaOD		
	[mg]	[mmol]		[mmol]	[μl]	[ml]	[mmol]	[μl]	[ml]
$\text{DCl}_{\text{konz.}}$ (14.0)	142.2	0.5	–	7.1	–	0.60	–	–	–
5.0	143.6	0.5	0.39	2.50	–	0.21	–	–	–
2.0	143.5	0.5	0.51	1.00	85.2	–	–	–	–
1.0	143.6	0.5	0.56	0.50	42.6	–	–	–	–
0.5	143.6	0.5	0.58	0.25	21.3	–	–	–	–
pur	142.1	0.5	0.60	–	–	–	–	–	–
0.5	143.2	0.5	0.58	–	–	–	0.25	17.5	–
1.0	141.9	0.5	0.57	–	–	–	0.5	35.1	–
2.0	143.6	0.5	0.53	–	–	–	1.0	70.1	–
5.0	141.0	0.5	0.42	–	–	–	2.5	–	0.18
$\text{NaOD}_{\text{konz.}}$ (16.5)	141.5	0.5	–	–	–	–	8.3	–	0.60

16.7 Polymeranaloge Vernetzungsreaktionen und Störfunktionalisierungen

Auch die in dieser Arbeit beschriebenen Vernetzungs- und Stabilitätsversuche mit bzw. gegen geringe Wassermengen sowie mit verschiedenen Diolen wurden mit trifluorethoxysubstituierten Polyphosphazenen durchgeführt. Die Umsetzung mit den Diolen erfolgte dabei analog zu den Umsetzungen mit TFEOH, MEOH, MEEOH und PhEOH.

16.7.1 Vernetzung mit Wasser

Zur Bestimmung des Einflusses von Wasser und der Untersuchung von Wasser als Vernetzungsmittel wurde PDCP isoliert und mit einer definierten Menge an Toluol mit verschiedenen Anteilen an Wasser versetzt. Neben der Referenz (kein Wasser) wurden Anteile von 2|Kette Wasser, 5|Kette Wasser und 10|Kette Wasser verwendet (d. h. x Cl pro Kette werden durch je ein O ersetzt). Reines PDCP wurde vorgelegt und mit wasserhaltigem Toluol versetzt. Nach Rühren über Nacht werden die (vernetzen) Polydichlorophosphazene gemäß Vorschrift 16.6.1 auf Seite 221 zu Trifluorethoxy-substituierten Polyphosphazenen umgesetzt.

16.7.2 Vernetzung mit Butan-1,4-Diol

Butan-1,4-Diol wurde in Anteilen von 0.5 % pro Kette eingesetzt. Die entsprechende Menge wurde dazu im 10–50fachen Volumen THF gelöst, mit einem leichten Unterschuss an ⁿBuLi in das Alkoholat überführt und diese Lösung zur PDCP-Lösung gegeben. Nach wenigstens 12 h Nachrühren wurde das (vernetzte) Polydichlorophosphazene gemäß Vorschrift 16.6.1 auf Seite 221 zum Trifluorethoxy-substituierten Polyphosphazenen umgesetzt.

16.7.3 Vernetzung mit 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluoro-1,6-hexandiol

Zur Untersuchung des fluorierten Diols als Vernetzungsmittel wurde PDCP isoliert, in einer definierten Menge an Toluol gelöst und mit verschiedenen Anteilen an Diol in Diethylether versetzt. Diese Änderung ist wichtig, da sich das fluorierte Hexandiol nicht in Toluol löst und sich somit nicht transferieren lässt. Neben der Referenz (kein Diol) wurden Anteile von 2|Kette Diol, 5|Kette Diol und 10|Kette Diol verwendet (d. h. x Cl pro Kette werden durch je ein O ersetzt). Reines PDCP in Toluol wurde vorgelegt und mit diolhaltigem Diethylether versetzt. Nach Rühren über Nacht werden die (vernetzen) Polydichlorophosphazene gemäß Vorschrift 16.6.1 auf Seite 221 zu Trifluorethoxy-substituierten Polyphosphazenen umgesetzt.

16.7.4 Vernetzung mit 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluoro-1,6-hexandiol und Störung mit 2,2,3,3-Tetra-fluoro-propanol

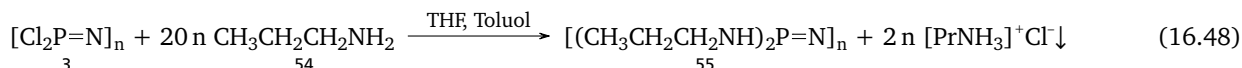
PDCP wurde analog zur zuvor beschriebenen Vernetzung mit dem fluorierten Hexandiol vernetzt und anschließend durch Zugabe eines längeren fluorierten Substituenten „gestört“. Hierzu wurden entsprechend der unter 16.6.1 auf Seite 221 beschriebenen Funktionalisierungen mit Cs₂CO₃ sowohl die Vernetzung, als auch die Störung durch Aktivierung mit Cs₂CO₃ durchgeführt. Entsprechend des gewünschten Vernetzungs- und Störgrades wurde PDCP in Toluol mit der jeweiligen Menge an ROH und Cs₂CO₃ (1.05 eq.) in THF unter Rückfluss umgesetzt. Zur anschließenden Komplettfunktionalisierung des Polyphosphazens wurde PDCP sowohl mit dem Li-Alkoholat, als auch mit dem Cs-Alkoholat umgesetzt. Die erhaltenen Polymere unterscheiden sich deutlich voneinander, auch wenn die erhaltenen ³¹P-NMR-Spektren sehr ähnlich sind.

16.8 Polymeranalogue Umsetzungen mit verschiedenen Aminen

Auch Amine können polymeranalog die im PDPCP 3 enthaltenen Chlorsubstituenten ersetzen. Ein primäres und ein sekundäres Amin, ⁿPropylamin CH₃CH₂NH₂ 54 und Di-ⁿPropylamin (CH₃CH₂)₂NH 56, wurden mit PDPCP umgesetzt. Wie bei der Anbindung des Aminphosphonsäureesters werden die Amine zur Entfernung von enthaltenem Wasser mit ⁿBuLi versetzt und anschließend i. Vak. destilliert.

16.8.1 Poly(bis-(ⁿpropylamino)phosphazen)

Methode 1 in THF ohne weitere Base



In einem 100 ml-Schlenkkolben werden 0.5 g PDPCP (115.88 g mol⁻¹, 4.3 mmol) in 5 ml Toluol und 30 ml THF vorgelegt und 7.1 ml (59.11 g mol⁻¹, 0.72 g ml⁻¹, 5.11 g, 86.4 mmol, 10 eq. bzgl. -Cl) wasserfreies und frisch destilliertes Propylamin bei RT zugetropft. Der Fortschritt der Reaktion kann an der Bildung des als Niederschlag entstehenden [PrNH₃]⁺Cl⁻ beobachtet werden.

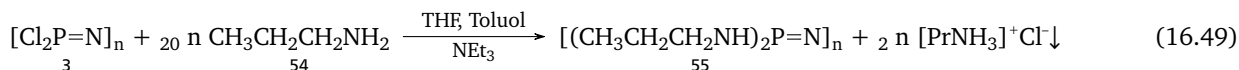
Nach 12 h Sieden unter Rückfluss wird der Niederschlag abzentrifugiert und das Filtrat i. Vak. von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der verbleibende Rückstand wird in wenig THF aufgenommen, gegen Wasser dialysiert und i. Vak. in der Kälte getrocknet.

Das Polymer kann in guten Ausbeuten erhalten werden.

³¹P-NMR (121 MHz, D₂O): δ +2.5 (s) ppm. (Für Polymere mit DP > 50–100)

Methode 2 in THF mit Triethylamin-Zugabe

Um die vermuteten Protonierungen am Polyphosphazen zu umgehen, wird in einem zweiten Ansatz Triethylamin NEt₃ als tertiäre Base zugesetzt. Diese ist nicht in der Lage, polymeranalog anzubinden. Dieser Ansatz führt allerdings kaum zu einem veränderten Ergebnis.

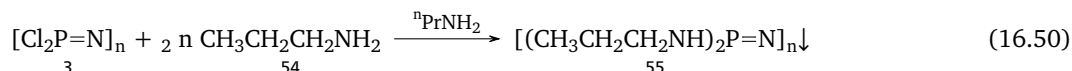


In einem 100 ml-Schlenkkolben werden 0.5 g PDPCP (115.88 g mol⁻¹, 4.3 mmol) in 5 ml Toluol und 30 ml THF mit 12.01 ml Triethylamin (101.19 g mol⁻¹, 0.726 g ml⁻¹, 8.73 g, 86.3 mmol, 10 eq. bzgl. -Cl) vorgelegt und 7.1 ml (59.11 g mol⁻¹, 0.72 g ml⁻¹, 5.11 g, 86.4 mmol, 10 eq. bzgl. -Cl) wasserfreies und frisch destilliertes Propylamin bei RT zugetropft. Der sofort einsetzende voluminöse Niederschlag kennzeichnet die ablaufende Derivatisierungsreaktion. Nach 48 h unter Rückfluss und einer Dialyse gegen Wasser kann auch dieses Polymer in guten Ausbeuten erhalten werden.

³¹P-NMR (121 MHz, D₂O): δ +2.5 (s) ppm. (Für Polymere mit DP > 50–100)

Methode 3 in Substanz

In einem dritten Ansatz wird die Umsetzung in reinem Propylamin als Lösungsmittel und Reaktionspartner durchgeführt.



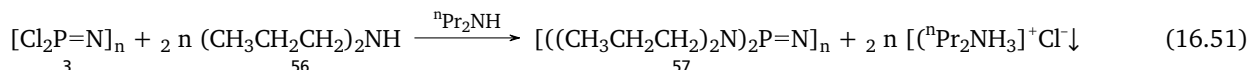
In einem 100 ml-Schlenkkolben werden 30 ml Propylamin 54 (59.11 g mol⁻¹, 0.72 g ml⁻¹, 21.6 g, 365 mmol, 42 eq. bzgl. -Cl) vorgelegt und bei RT 1.0 g PDPCP (115.88 g mol⁻¹, 8.6 mmol) in 10 ml Toluol zugetropft. Der sofort einsetzende voluminöse Niederschlag – in diesem Fall das Polymer – kennzeichnet die ablaufende Derivatisierungsreaktion. Nach 72 h Rühren bei RT wird der Niederschlag abzentrifugiert, in wenig THF suspendiert, der pH-Wert mit wässriger NaOH-Lösung auf 11 bis 12 eingestellt und das Polymer gegen THF dialysiert. Nach Ausfällen aus Hexan kann das Polymer in sehr guten Ausbeuten erhalten werden.

³¹P-NMR (121 MHz, D₂O): δ +8.0 (s, Trimer), +2.5 (s, Polymer) ppm. (Für Polymere mit DP > 50–100)

16.8.2 Poly(bis-(di-ⁿpropylamino)phosphazen)

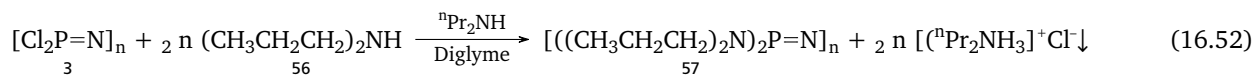
Um die Anbindung von sekundären Aminen zu untersuchen, wird PDCP 3 mit Di-ⁿPropylamin 56 polymeranalog umgesetzt. Dabei ist zu erwarten, dass die Umsetzung aufgrund des sterischen Anspruches der Seitengruppe weniger einfach ablaufen wird.

Methode 1 in Substanz



In einem 100 ml-Schlenkkolben werden 20 ml Propylamin 54 (101.19 g mol⁻¹, 0.74 g ml⁻¹, 14.8 g, 146.3 mmol, 34 eq. bzgl. -Cl) vorgelegt und 0.5 g PDCP (115.88 g mol⁻¹, 4.3 mmol) in 5 ml Toluol unter Kühlung im Salz-Eis-Bad zugetropft. Der Ansatz wird anschließend für 12 h unter Rückfluss gerührt. Der ausgefallene Niederschlag kann als (CH₃CH₂CH₂)₂NH₂Cl identifiziert werden, das Polymer verbleibt in Lösung und kann durch Dialyse gegen THF isoliert werden. Das Polymer weist eine Kristallisationshemmung auf und kann zwischenzeitlich nur als farbloses Öl gewonnen werden, das jedoch nach einigen Tagen auskristallisiert. Die NMR-Spektren (siehe Abb. 6.11 auf Seite 81) zeigen polymertypische verbreiterte Signale, sowohl im ¹H-, als auch im ¹³C-NMR können die Signale den Propyl-Seitengruppen zugeordnet werden. Das ³¹P-NMR lässt jedoch auf eine unvollständige Substitution schließen, zudem scheint auch ein beträchtlicher Anteil an funktionalisiertem Trimer vorzuliegen, ebenfalls mit unvollständiger Substitution. Bedingt durch die Dialyse gegen THF kommt es hier nicht oder nur in geringem Umfang zu einer Hydrolyse, das erhaltene Polymer enthält dem ³¹P-NMR-Spektrum nach noch wesentliche Anteile an Cl-Substituenten.

Methode 2 in Diethylenglycol-dimethylether

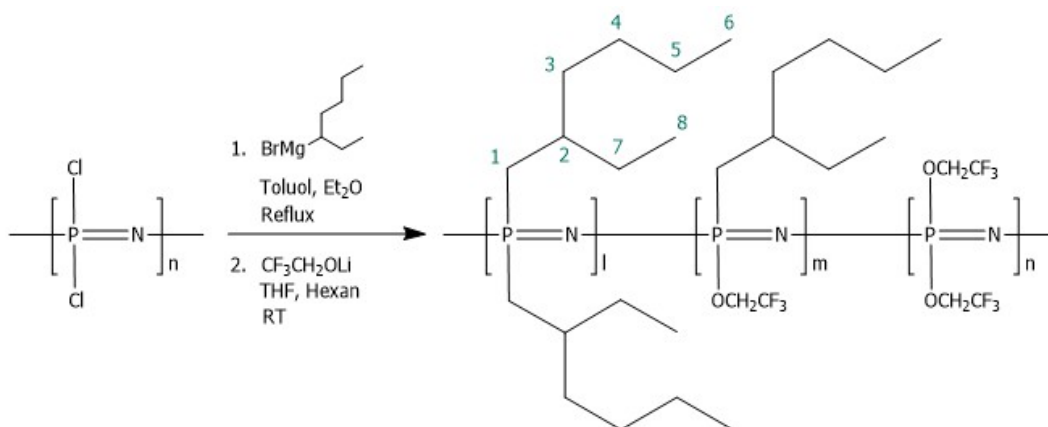


In einem 100 ml-Schlenkkolben werden 20 ml Propylamin 54 (101.19 g mol⁻¹, 0.74 g ml⁻¹, 14.8 g, 146.3 mmol, 34 eq. bzgl. -Cl) sowie 20 ml Diethylenglycol-dimethylether vorgelegt und 0.5 g PDCP (115.88 g mol⁻¹, 4.3 mmol) in 5 ml Toluol unter Kühlung im Salz-Eis-Bad zugetropft. Der Ansatz wird anschließend für 12 h unter Rückfluss gerührt. Der ausgefallene Niederschlag kann als (CH₃CH₂CH₂)₂NH₂Cl identifiziert werden, das Polymer verbleibt in Lösung und kann durch Dialyse gegen Wasser isoliert werden.

Auch dieses Polymer ist dem ³¹P-NMR-Spektrum nach unvollständig substituiert (breite Signalgruppen im Bereich PDCP, einfach- und zweifachsubstituierter Phosphazeneinheiten zwischen -20 und +10 ppm), die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren belegen die Anbindung des Dipropylamins. Auch können hier Anteile an unterschiedlich substituierten Trimeren festgestellt werden.

16.9 Polymeranaloge Umsetzungen mit Grignardreagenzien

16.9.1 Poly(bis(ethylhexyl)phosphazen)



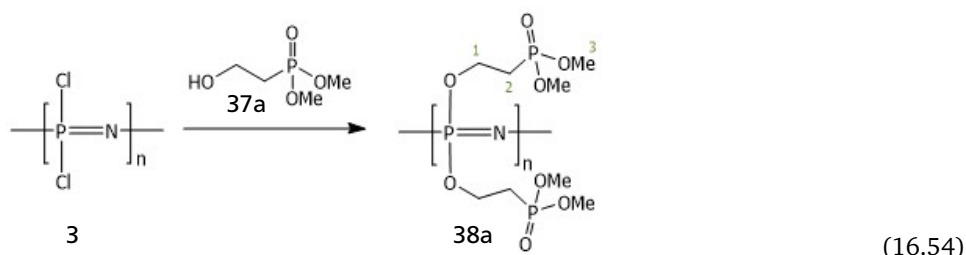
(16.53)

In einem 250 ml-Schlenkkolben werden 30 mmol Ethylhexylmagnesiumbromid (217.4 g mol^{-1} , $0.48 \text{ mmol ml}^{-1}$ in Diethylether (zur Synthese siehe Seite 216)) vorgelegt und 14 mmol PDCP ($115.88 \text{ g mol}^{-1}$, 1.6 g) in Toluol langsam zugegeben. Es ist keine Reaktion erkennbar, weder anhand der Temperatur, der Farbe der Reaktion noch fällt ein Niederschlag aus. Nach 24 h Rühren bei RT wird der Ansatz über mehrere Tage unter Rückfluss gerührt. Während dieser Umsetzung bei erhöhter Temperatur fällt ein deutlicher Niederschlag aus. Das Polymer befindet sich hauptsächlich in der Lösung und kann hieraus durch Einengen und Dialyse gegen THF isoliert werden. In den ^{31}P -NMR-Spektren eine unvollständige Substitution mit sehr breiten und sehr flachen Signalgruppen zwischen -20 und $+40$ ppm.

Zur Absättigung der verbliebenen Cl-Substituenten werden 70 mmol $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OLi}$ **43c** -Lösung in THF zugegeben und über Nacht gerührt (zur Synthese siehe Seite 221). Der während der Reaktion ausfallende Niederschlag wird von der überstehenden Lösung getrennt, er ist in allen untersuchten Lösungsmitteln unlöslich. Die überstehende Lösung wird eingengt und gegen Wasser dialysiert. Auch im Dialyseschlauch kommt es zu einer Niederschlagsbildung, Lösung und Niederschlag werden getrennt voneinander untersucht. Die NMR-spektroskopische Untersuchung beider Fraktionen zeigt eine hohe Übereinstimmung (siehe Abb. 6.12 auf Seite 83), wenn sich auch die Löslichkeit beider Fraktionen deutlich unterscheidet: die als Niederschlag erhaltene ist weder in Wasser, noch in THF oder Chloroform löslich, die lösliche Fraktion um so besser. Beide Fraktionen sind honigartige, farblose und opake Polymere. Es kann keine Anbindung der $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ -Seitengruppen festgestellt werden, in den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren finden sich keine entsprechenden Signale, diejenigen der Ethylhexyl-Seitengruppe hingegen sind sehr gut aufgelöst und vollständig. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass das erhaltene Polymer ausschließlich Ethyl-hexyl- und Chlorosubstituenten aufweist.

16.10 Polymeranaloge Einführung von Phosphonsäuresubstituenten – einstufig

16.10.1 Anbindung von 2-Hydroxyethyl-dimethyl-phosphonsäureester



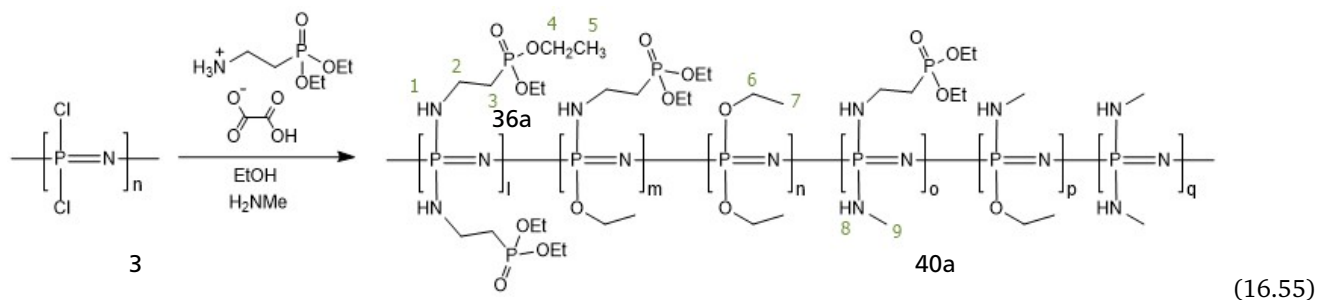
In einem 250 ml-Schlenkkolben werden 20.2 ml Dimethyl-2-hydroxyethyl-phosphonat (154.1 g mol^{-1} , 1.247 g ml^{-1} , 164 mmol, 25.22 g) in 100 ml THF vorgelegt. Durch Zugabe von 0.9 eq. $^n\text{BuLi}$ (10 M in Hexan, 14.7 ml) wird das Li-Alkoholat erhalten.

4.74 g PDCP ($115.88 \text{ g mol}^{-1}$, 40.9 mmol) in 30 ml Toluol werden langsam zugegeben und der Ansatz bei RT für 24 h gerührt. Während der Umsetzung fällt das Polymer als Niederschlag aus. In den entsprechenden NMR-Spektren ist die Anbindung des Phosphonates eindeutig nachvollziehbar, sowohl für die Seitengruppe, als auch für den Phosphor im Rückgrat. Es muss jedoch auch hier von einer unvollständigen Substitution ausgegangen werden, vielmehr können auch hier mehrere Signalgruppen zwischen -12 und $+5 \text{ ppm}$ gefunden werden, deren P-Cl-Anteil im Hochfeldbereich am höchsten ist.

Nach der Dialyse gegen Wasser kann das gemischt-substituierte Polymer in ausreichender Ausbeute erhalten werden. Das Polymer zeigt eine sehr gute Löslichkeit in Wasser, in THF, Acetonitril, DMA, Diglyme, DMSO, Methanol und Tetrachlorethan ist es unlöslich.

Die Spaltung der Esterfunktionen wird mit wässriger Salzsäure in drei verschiedenen Konzentrationen vorgenommen. Jeweils 0.7 g Polymer werden in 30 ml Salzsäure ($V_{\text{HCl,konz}}:V_{\text{H}_2\text{O}} = 2:1$ (25 %ig), 1:1.5 (15 %ig), 1:4 (7 %ig)) über einen (25 %ig) bis 5 Tage (7 %ig) bei RT gerührt. Alle drei Proben bauen in dieser Zeit vollständig ab.

16.10.2 Anbindung von 2-Aminoethyl-diethyl-phosphonsäureester



In einem 250 ml-Schlenkkolben werden 1.40 g Aminoethyl-phosphonsäure-diethylester-oxalat ($271.21 \text{ g mol}^{-1}$, 5.18 mmol) mit 12 eq. Triethylamin ($101.19 \text{ g mol}^{-1}$, 52 mmol, 0.727 g ml^{-1}) in 40 ml Ethanol vorgelegt.

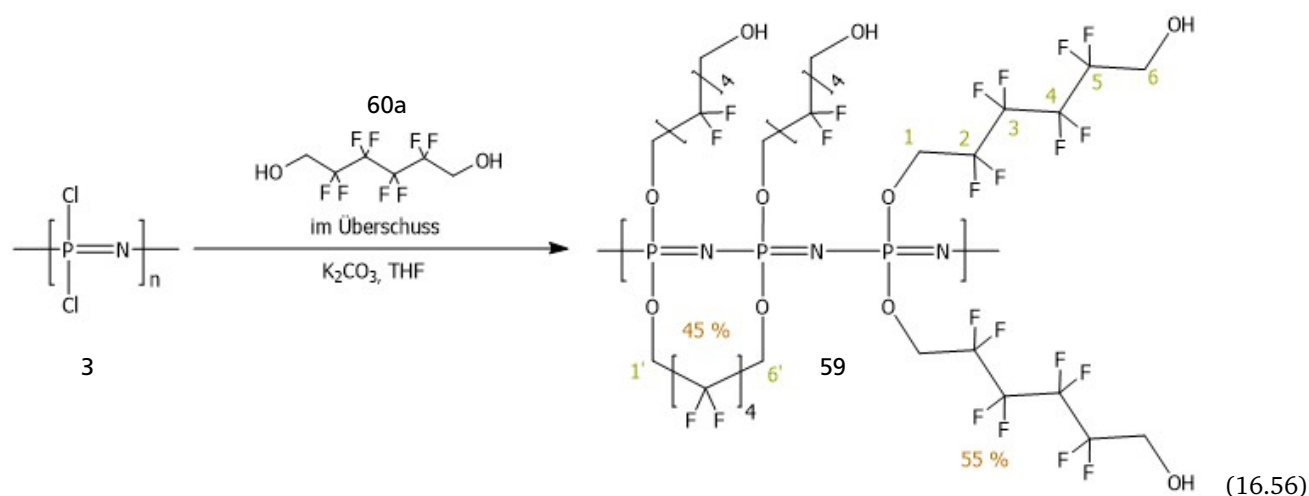
0.25 g PDCP ($115.88 \text{ g mol}^{-1}$, 2.2 mmol) in 2.5 ml Toluol werden langsam zugegeben und der Ansatz unter Rückfluss für 48 h gerührt. Zur Gewährleistung einer vollständigen Umsetzung werden 4 eq. Methylamin (2 M in THF, 4.32 ml) zugegeben, H_3NMeCl fällt in situ als weißer Niederschlag aus. Nach Rühren unter Rückfluss für 24 h wird der entstandene Niederschlag abzentrifugiert, das Filtrat eingengt und gegen Wasser dialysiert.

In den erhaltenen Spektren wird deutlich, dass neben dem Aminophosphonat auch Ethanol und Methylamin angebunden haben.

Die Spaltung der Esterfunktionen wird mit verdünnter wässriger Salzsäure vorgenommen. 0.6 g Polymer werden in 25 ml verdünnter Salzsäure ($V_{\text{HCl,konz}}:V_{\text{H}_2\text{O}} = 1:4$ (7 %ig)) 3 Tage unter Rückfluss gerührt, das Polymer baut nahezu vollständig ab.

16.11 Polymeranaloge Einführung von Phosphonsäuresubstituenten – zweistufig

16.11.1 1. Stufe: Anbindung von 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorhexan-1,6-diol



In einem 250 ml-Schlenkkolben werden 0.5 g PDGP ($115.88 \text{ g mol}^{-1}$, 4.3 mmol) in 5 ml Toluol und 100 ml THF vorgelegt und mit 10 eq. 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorhexan-1,6-diol (262.1 g mol^{-1} , 43 mmol, 11.27 g) sowie 2.1 eq. CS_2CO_3 ($325.82 \text{ g mol}^{-1}$, 9.03 mmol, 2.94 g) versetzt. Die Reaktionslösung wird für 24–48 h unter Rückfluss gerührt. Das Polymer kann nach einer Dialyse gegen Wasser, bei der das Polymer teilweise ausfällt, in guten Ausbeuten erhalten werden.

Die entsprechenden ^{31}P -NMR-Spektren zeigen eine Anbindung unter Schlaufenbildung von etwa 45 %, etwa 55 % der Anknüpfungspunkte am Rückgrat sind einfach besetzt.

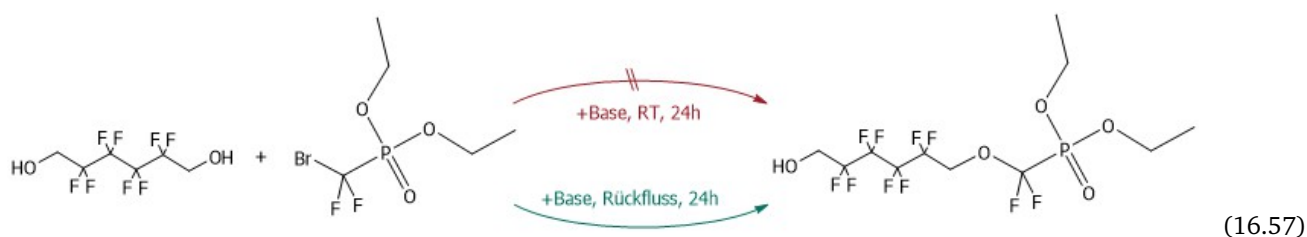
Variationen in der Reaktionsführung wie ein Austausch der Base (z. B. K_2CO_3), des Lösungsmittels oder des Überschusses an Diol führen zu keiner nennenswerten Änderung. Einzig die Umsetzung nicht in reinem THF, sondern in einer Mischung aus THF und DMSO führt zu einer deutlichen Beeinflussung der Wasserlöslichkeit: das erhaltene Polymer bleibt während der wässrigen Dialyse vollständig gelöst.

^{31}P -NMR (121 MHz, THF): δ –3–(–12) (breites s) ppm.

Die Spektren dieser Stufe sind in Abschnitt 8.1 auf Seite 122 zu finden.

16.11.2 2. Stufe: Anbindung von ⁿPropylphosphonsäurediethylester

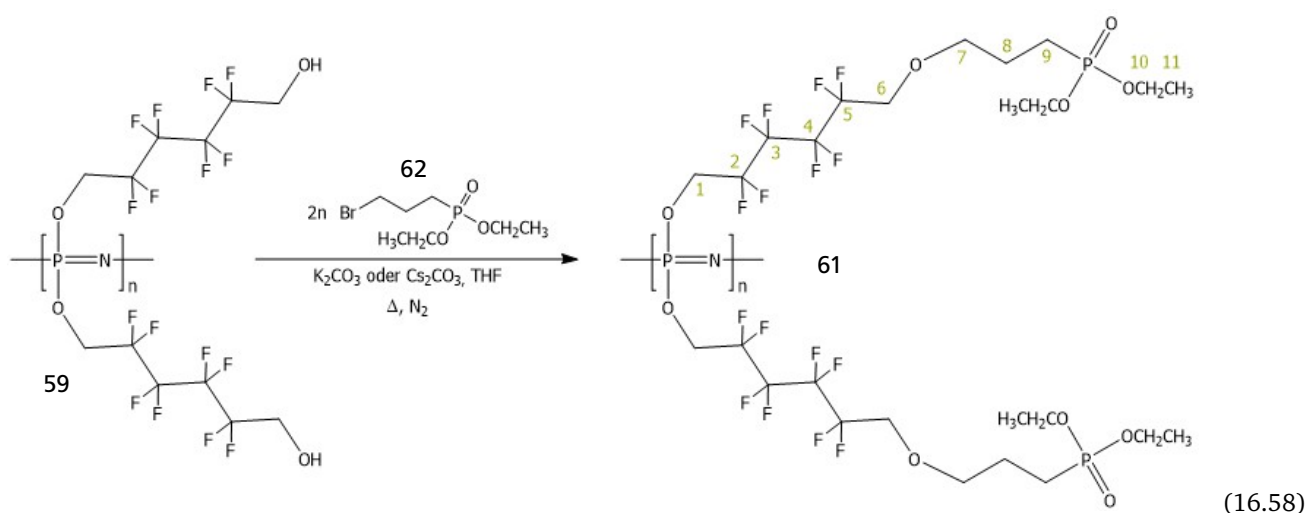
Modellstudie



1.0 g 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorohexan-1,6-diol **60a** (262.1 g mol^{-1} , 3.8 mmol) werden mit 1.0 g Diethyl-1,1-difluoro-1-bromo-methyl-phosphonat **67** (267.0 g mol^{-1} , 3.8, 0.67 ml) in 20 ml THF mit 1 eq. Di-n-butylamin ($129.24 \text{ g mol}^{-1}$, 0.76 g ml⁻¹, 0.49 g, 0.65 ml) als Base umgesetzt. Nach 24 h bei RT zeigt sich keine Reaktion, nach weiteren 24 h unter Rückfluss verläuft die Umsetzung quantitativ.

¹H-NMR (300 MHz, THF): δ 1.36 (t, 6H, CH₃ (Et)), 4.0 (m, 2H, HO-CH₂), 4.15 (m, 4H, CH₂ (Et)), 4.6 (m, 2H, CF₂-CH₂-O-P) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, THF): δ 15.0 (m, CH₃ (Et)), 59.5 (m, CH₂), 62.0 (m, CH₂), 64.0 (m, CH₂ (Et)), 105-120 (m, 4C, CF₂) ppm. ³¹P-NMR (121 MHz, THF): δ -1.6 ppm.

Polymeranaloge Anbindung des Phosphonsäureesters

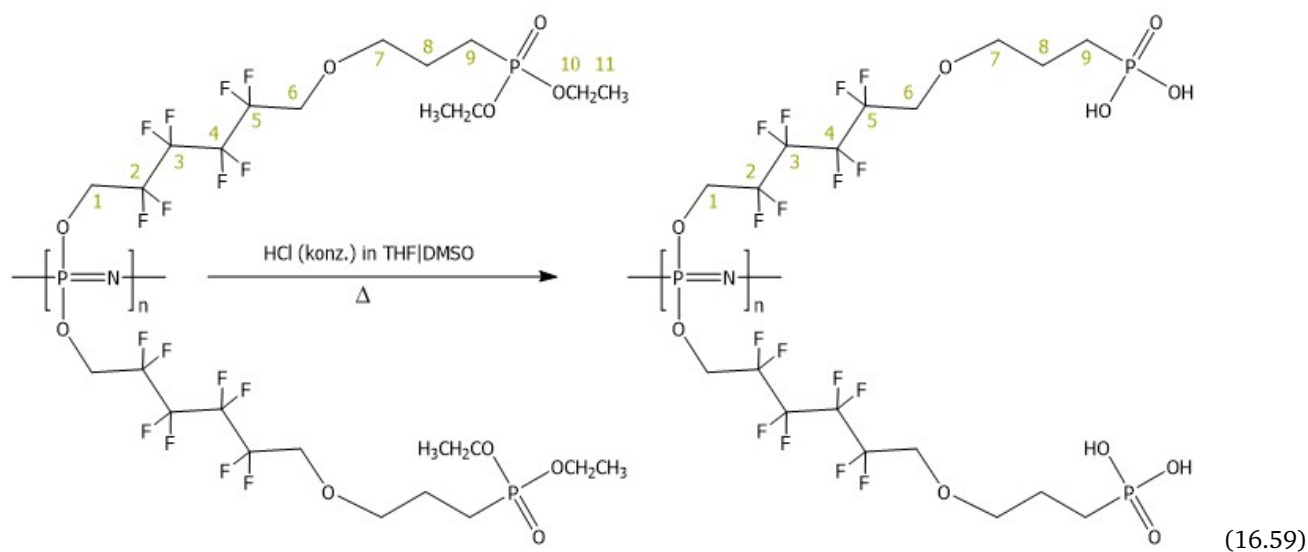


0.5 g Poly(bis(6-hydroxy-2,2,3,3,4,4,5,5-octafluorohexoxy)phosphazene) **59** ($423.02 \text{ g mol}^{-1}$, 1.18 mmol) werden in 20 ml THF gelöst. 2 eq. Diethyl-3-bromo-3-(difluoromethyl)phosphonat **62** ($259.08 \text{ g mol}^{-1}$, 2.36 mmol, 0.61 g, 0.45 ml) und 2 eq. Cs₂CO₃ ($325.82 \text{ g mol}^{-1}$, 2.36 mmol, 0.76 g) werden zugegeben und der Ansatz unter Rückfluss für 72 h gerührt. Das nicht wasserlösliche Polymer kann nach wässriger Dialyse und Gefriertrocknung als weißer Feststoff in guten Ausbeuten erhalten werden.

Cs₂CO₃ hat sich in dieser Umsetzung als geeignete Base erwiesen, die gleiche Umsetzung mit K₂CO₃ war nicht erfolgreich.

¹H-NMR (300 MHz, THF): δ 1.3-1.4 (6H, H₁₁), 1.6-2.4 (12H, Pr-Spacer, teilhydrolysiert, H₈, H₉), 3.7 (m, 4H, H₇), 3.9 (m, 4H, H₆), 4.2 (m, 8H, H₁₀), 4.5 (m (flach), 4H, H₁) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, THF): δ 16.0 (m, C₁₁), 18-35 (m, C₈+C₉), 60.0 (m, C₆), 62.0 (m, C₁), 65+72 (m, C₇+C₁₀), 105-120 (m, C₂₋₅) ppm. ³¹P-NMR (121 MHz, THF): δ -1.6 ppm.

16.11.3 3. Stufe: Esterspaltung

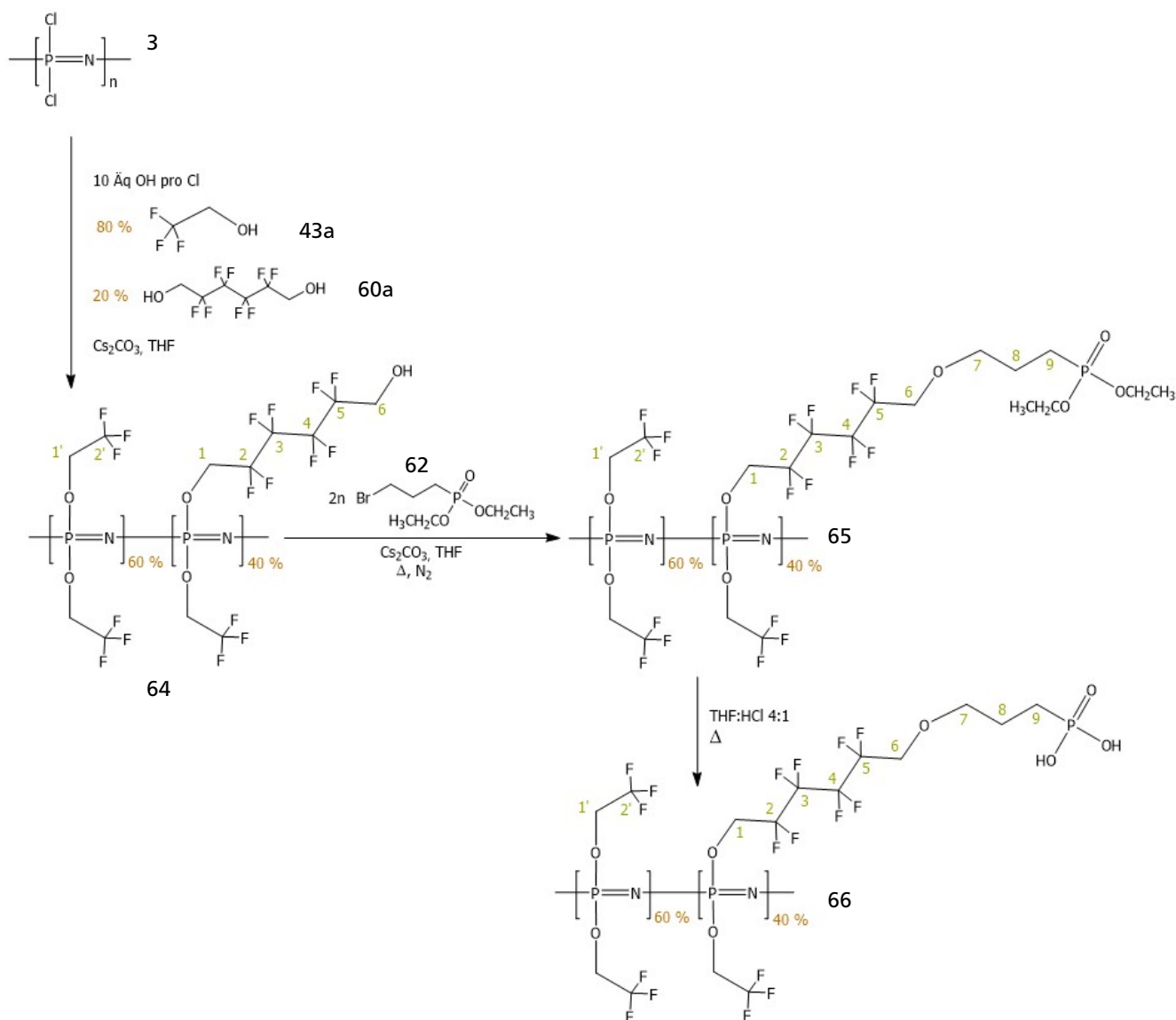


Die Esterspaltungen werden in einer 4:1-Mischung aus THF und konzentrierter Salzsäure bei 100 °C durchgeführt. Pro 1 g an eingesetztem Polymer werden hierzu 25 ml der Mischung eingesetzt (20 ml THF, 5 ml HCl). Nach der erfolgreichen Esterspaltung zeigen die Polymere eine sehr gute Wasserlöslichkeit.

Die Spaltung des Esters auf thermischem Weg durch Umsetzung in Dimethylacetamid und Wasser bei 200 °C unter Rückfluss innerhalb von 48 h ist nicht erfolgreich, das Polymer wird genauso zurückerhalten, wie es eingesetzt wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, THF): δ 1.6–1.8 (12H, H_{8+9}), 3.7 (m, 4H, H_7), 4.1 (m, 4H, H_6), 4.35 (m, 4H, H_1) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, THF): δ 22–26 (m, C_{8+9}), 60.0 (m, C_6), 67.0 (m, C_1), 72 (m, C_7), 105–120 (m, C_{2-5}) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, THF): δ –2–0 (Rückgrat), 20–33 (Phosphonsäure und anhydridische Strukturen) ppm.

16.11.4 Modifizierte Synthese: Ausgedünnte Substitution von 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorohexan-1,6-diol mit Trifluorethanol



(16.60)

In einem 250 ml-Schlenkcolben werden 0.5 g PDPC ($115.88 \text{ g mol}^{-1}$, 4.3 mmol) in 5 ml Toluol und 100 ml THF vorgelegt und mit 2 eq. 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorohexan-1,6-diol (262.1 g mol^{-1} , 8.6 mmol, 2.25 g), 8 eq. 2,2,2-Trifluorethanol ($100.04 \text{ g mol}^{-1}$, 1.373 g ml^{-1} , 3.44 g, 2.51 ml, 34.4 mmol) sowie 10 eq. Cs_2CO_3 ($325.82 \text{ g mol}^{-1}$, 43 mmol, 14 g) versetzt. Die Reaktionslösung wird für 24–48 h unter Rückfluss gerührt. Das Polymer kann nach einer Dialyse gegen Wasser, bei der das Polymer teilweise ausfällt, in guten Ausbeuten als weißer Feststoff erhalten werden.

In der nächsten Stufe wird das Polymer 64 mit $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{PO}(\text{OEt})_2$ 62 analog der zuvor beschriebenen Synthese zum Phosphonsäureester-funktionalisierten Polymer 65 umgesetzt, das nach wässriger Dialyse als weißer Feststoff erhalten wird. In den dazugehörigen Spektren sind alle notwendigen Signale vorhanden. Das Phosphonsäureester-substituierte Polymer zeigt im Vergleich zu jenem ohne Trifluorethoxygruppen eine wesentlich bessere Löslichkeit.

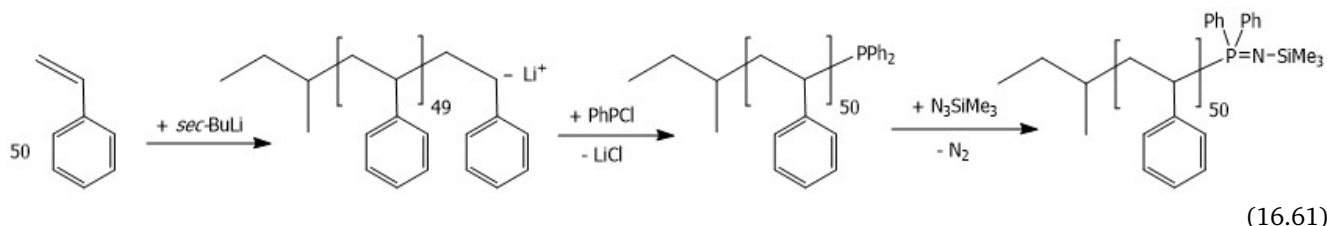
Nach der sauren Hydrolyse des Phosphonsäureesters in einer 4:1-Mischung aus THF und konz. HCl unter Rückfluss wird Polymer 66 als gut lösliches Öl erhalten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist nach der Esterspaltung nur noch ein einziges und polymertypisches Signal für die freie Phosphonsäure zu finden, das $\text{P}=\text{N}$ -Rückgrat ist zum Multiplett aufgespalten. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese weitere Aufspaltung nicht durch eine einsetzende Hydrolyse des Rückgrates entsteht, sondern durch eine bessere Löslichkeit dieses Polymers verbunden mit einer besseren Beweglichkeit der einzelnen Kettensegmente hervorgerufen wird.

^{31}P -NMR (121 MHz, THF): δ 0–(–11) (Rückgrat), 33 (Phosphonsäure) ppm.

Die Spektren der einzelnen Stufen sind in Abschnitt 8 auf Seite 121 zu finden.

16.12 Copolymersynthesen

16.12.1 Copolymerisation über ein Phosphoranimin-terminiertes Polystyrol



Diese Synthese wird am Beispiel eines Polystyrols mit fünf Wiederholungseinheiten beschrieben. Für kürzere Ketten wird die Menge an *sec*-BuLi entsprechend erhöht, für längere reduziert.

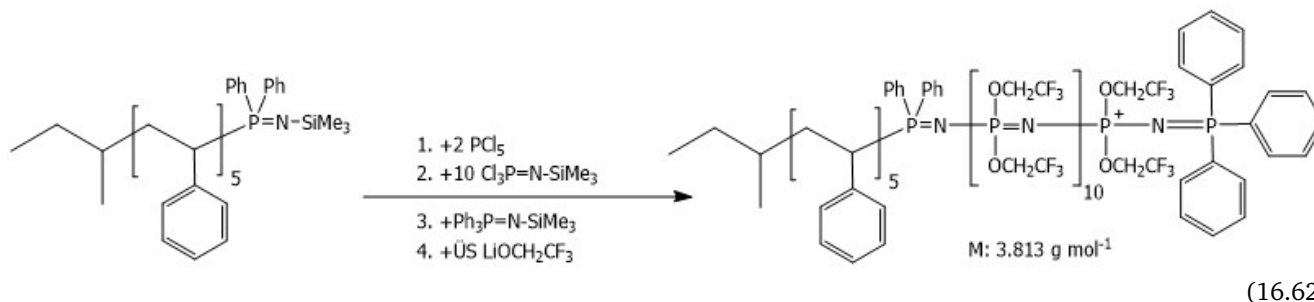
2.00 g Styrol ($104.15 \text{ g mol}^{-1}$, 0.909 g ml^{-1} , 19.2 mmol) werden in einer Glovebox in 36 ml Cyclohexan in einem HV-Schlenkrohr bei RT mit 2.40 ml *sec*-BuLi (1.6 mol l^{-1} , 3.84 mmol) unter Rühren polymerisiert, die farblose Lösung des lebenden Polystyrol 71 färbt sich zügig orange. Nach 2 h werden 1.03 ml Ph_2PCl (1.27 g , $220.63 \text{ g mol}^{-1}$, 5.76 mmol , 1.229 g ml^{-1} , 1.5 eq) zugegeben und das endfunktionalisierte Polymer 72 für die Folgereaktion in der Glovebox in Lösung belassen. Die Konzentration an lebenden Kettenenden beträgt $0.01 \text{ mmol ml}^{-1}$.

Ein kleiner Teil des Phosphin-terminierten Polymers wird aus Methanol gefällt und per MALDI-TOF-MS untersucht. Hierbei zeigt sich, dass nicht alle Endgruppen Phosphin-terminiert sind, sondern etwa die Hälfte endständig nur ein Proton trägt. Darüber hinaus haben sich neben Oligomeren mit einem DP von 5 auch Oligomere mit 2, 3, 4 und 6 WE gebildet. Die Identifizierung mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie ist bedingt durch die hohe Verdünnung der Kettenenden nur schwer möglich, die Auflösung der Spektren ist nicht ausreichend.

Oxidation zum Phosphoranimin-terminierten Polystyrol

Zu 20 ml der Lösung des Phosphin-terminierten Polystyrols 72 (0.22 mmol Polymerketten, 763 g mol^{-1} , $DP = 5$) werden 7 eq. N_3SiMe_3 34 (0.2 ml , $115.21 \text{ g mol}^{-1}$) bei RT zugegeben und für 24 h bei 40°C gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt und der verbliebene Rückstand für die weitere Umsetzung in 20 ml Toluol gelöst.

Initiierung und Aufpolymerisation von Trichloro-*N*-trimethylsilyl-phosphoranimin



Zu der toluolischen Lösung des Phosphoranimin-terminierten Polystyrols werden pro Kettenende 2 eq. PCl_5 5 ($208.22 \text{ g mol}^{-1}$, 0.44 mmol , 91.6 mg) als Lösung in wenigen ml Toluol zugegeben. Die Polymerisation startet direkt nach der zügigen Zugabe von $0.42 \text{ ml Cl}_3\text{P=N-SiMe}_3$ 2 (2.2 mmol , $224.53 \text{ g mol}^{-1}$, 1.18 g ml^{-1}) und ist innerhalb einer Stunde fertig, wird jedoch zur Sicherheit über Nacht gerührt.

Terminierung mit $\text{Ph}_3\text{P=N-SiMe}_3$ und polymeranaloger Austausch der Chloro-Substituenten

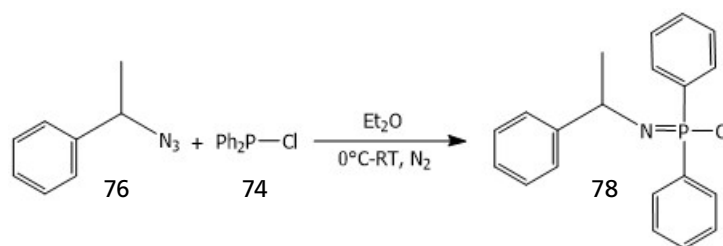
Die aktiven Kettenenden werden mit einem Äquivalent des nicht-polymerisationsfähigen Monomer $\text{Ph}_3\text{P=N-SiMe}_3$ 33 (0.11 g , 0.44 mmol , $249.52 \text{ g mol}^{-1}$) umgesetzt und die verbliebenen Chloro-Substituenten schließlich polymeranalog mit $\text{LiOCH}_2\text{CF}_3$ 43c in THF/Hexan ersetzt (zur Synthese siehe Seite 221). Das Molekulargewicht des Copolymeren liegt für die idealisierte Struktur (siehe Gl. 16.62) bei 3.813 g mol^{-1} .

Polystyrol-Poly(bis(trifluoroethoxy)phosphazen)-Copolymer 75 wird nach einer Dialyse gegen Wasser in guter Ausbeute erhalten, es enthält jedoch noch Anteile an reinem Polystyrol 71, die nicht abgetrennt werden konnten. Die Untersuchung

des Polymers **75** mittels GPC zeigt einen Peak, der sowohl im RI-, als auch im UV-Detektor sichtbar ist, und dem Copolymeren entspricht. Daneben enthält es auch beträchtliche Anteile an PS-Homopolymer im Oligomerenbereich zwischen 2 und 6 Wiederholungseinheiten. Ein ähnliches Bild zeigt sich in den NMR-Spektren. In den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren sind Signale sowohl für PS **71**, als auch für TFEP **48**, sowie für die endständigen Gruppen und die verbindende phenylierte Phosphoranamingruppe.

GPC (UV) \overline{M}_n : 3.480 g mol^{-1} , \overline{M}_w : 3.830 g mol^{-1} , PDI: 1,1, (RI) \overline{M}_n : 3.650 g mol^{-1} , \overline{M}_w : 3.970 g mol^{-1} , PDI: 1,1. ^1H -NMR (300 MHz, $\text{THF}-d_8$): δ (ppm) 7.5–7.7 (m, 25 H, PPh), 6.4–7.0 (m, 25 H, PS-Ar-H), 4.2–4.4 (m, 44 H, OCH_2CF_3), 1.4–1.9 (m, 15 H, PS-Aliph-H), 0.6–0.9 (m, 9H, Bu-H) ppm. ^{13}C -NMR (75 $^\circ\text{C}$, $\text{THF}-d_8$): δ (ppm) 147 (m, 30 C, PPh), 127–130 (m, 30 C, PS-C), 64.8 (m, 88 C, OCH_2CF_3), 42–46 (m, 4 C, Bu-C) ppm. ^{31}P -NMR (121 $^\circ\text{C}$, $\text{THF}-d_8$): δ (ppm) 41.6 (s, PS-PPh₂=N), 20 (m), 0–(–8) (m, randständige P) –6.2 (s, ketteninnere P) ppm.

16.12.2 Copolymerisation über ein Phosphoranimin-terminiertes Polystyrol, Modellreaktion



(16.63)

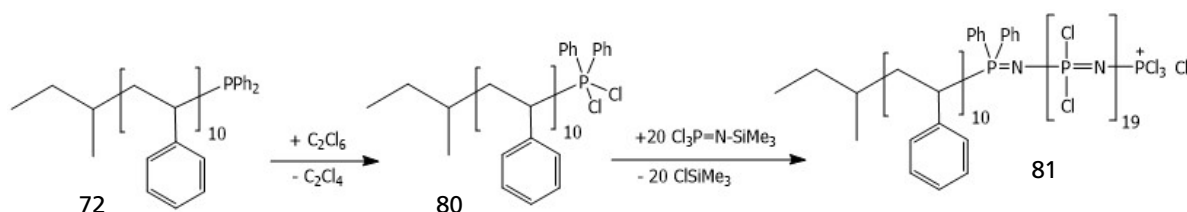
0.14 ml 1-Azidoethyl-benzol **76** (147.2 g mol^{-1} , 0.15 g, 1.0 mmol, 1.032 g ml^{-1}) werden in 1 ml Diethylether vorgelegt und 1 eq. Chlorodiphenylphosphan **74** ($220.64 \text{ g mol}^{-1}$, 1.23 g ml^{-1} , 0.18 ml, 0.22 g) unter Eiskühlung zugegeben. Die Lösung bleibt klar und farblos, die Gasentwicklung hält auch nach einigen Stunden noch an, die Umsetzung wird daher über Nacht geführt.

Ein vorangehender Versuch in Toluol benötigt deutlich mehr Zeit und begünstigt Nebenreaktionen, etwa die Bildung des cyclischen Trimers $[\text{PPh}_2=\text{N}]_3$, die Umsetzung in Diethylether verläuft hingegen glatt und schnell zum Phosphoranimin **78**.

Edukt: ^{31}P -NMR: δ 121[THF] 82.3 (s) ppm.

Produkt: ^{31}P -NMR: δ 121[THF] 16.0 (s) ppm.

16.12.3 Copolymerisation über ein Phosphin-terminiertes Polystyrol, Kettenstart über dieses mit C_2Cl_6 -aktivierte Makromonomer



(16.64)

Phosphin-terminiertes Polystyrol **72** wird bei Raumtemperatur in Toluol mit 1.1 eq. C_2Cl_6 **32** ($236.74 \text{ g mol}^{-1}$, 1.09 g ml^{-1}) versetzt. 20 eq. $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ **2** ($224.53 \text{ g mol}^{-1}$, 1.18 g ml^{-1}) werden zugegeben, die Polymerisation ist nach 24 h abgeschlossen. Zur Absättigung der Chlorosubstituenten werden diese polymeranalog mit $\text{LiOCH}_2\text{CF}_3$ **43c** ersetzt (siehe die entsprechende Synthesevorschrift auf Seite 221). Das Polymer kann nach Dialyse gegen Wasser in guten Ausbeuten erhalten werden.

Die Untersuchung des erhaltenen Polymers mittels GPC zeigt, dass neben dem Copolymer allerdings auch hier deutliche Anteile an Homopolymer entstanden sind. Im zugehörigen ^1H -NMR-Spektrum finden sich sowohl die aromatischen Anteile des Polystyrols **71** und der PPh_2 -Verbindungsgruppe, als auch das starke Signal der Trifluorethoxy-Gruppe. Die aliphatischen Anteile des PS-Rückgrates sowie die *sec*-Butylgruppe sind als breite Bande zwischen 0.5 und 2.5 ppm zu erkennen. Im ^{13}C -NMR- sowie im DEPT-Spektrum sind besonders die aromatischen Einheiten, sowie die CH_2 -Anteile der Trifluorethoxygruppe zu finden. Das als Quartett vorliegende Signal der CF_3 -Gruppe liegt unterhalb der aromatischen Signale. Die ketteninneren Glieder der Polyphosphazenenkette bilden im ^{31}P -NMR ein scharfes Singulett aus. Bedingt durch die bei einem DP von etwa 20 recht geringe Kettenlänge sind neben dem Hauptpeak auch einige weitere Peaks für die endständigen Wiederholungseinheiten zu finden.



Literaturverzeichnis

- [1] Pankow, G. Brennstoffzelle: VW forscht zusammen mit US-Elite-Uni. web, 2018; <https://www.produktion.de/specials/mobilitaet-zukunft/brennstoffzelle-vw-forscht-zusammen-mit-us-elite-uni-301.html>.
- [2] Die nächste Brennstoffzelle: weniger Platin und mehr Lebensdauer. web, 2018; <http://motorzeitung.de/news.php?newsid=526589>.
- [3] Schaal, S. Hyundai: 1000 Brennstoffzellen-Lkw für die Schweiz. web, 20.09.2018; <https://edison.handelsblatt.com/erleben/hyundai-1000-brennstoffzellen-lkw-fuer-die-schweiz/23089974.html?ticket=ST-3741735-YboQG3jDePwlcQ0P12Wq-ap4>.
- [4] Klay, A. Statt Diesel: Züge fahren bald mit Akku und Brennstoffzellen. web, 12.09.2018; <https://www.morgenpost.de/wirtschaft/article215316077/Statt-Diesel-Zuege-fahren-bald-mit-Akku-und-Brennstoffzelle.html>.
- [5] Hansen, L. Der Erste ohne Emissionen: Brennstoffzellen-Zug startet. web, 17.09.2018; <https://www.dw.com/de/der-erste-ohne-emissionen-brennstoffzellen-zug-startet/a-45516725>.
- [6] DLR, Hochseefähige Wasserstoff-Fähre mit Brennstoffzelle. web, 27.07.2018; <https://www.solarserver.de/solar-magazin/nachrichten/aktuelles/2018/kw30/hochseefaehige-wasserstoff-faehre-mit-brennstoffzelle.html>.
- [7] Pluta, W. Kreuzschiffahrt: Wie Brennstoffzellen Schiffe sauberer machen. web, 11.06.2018; <https://www.golem.de/news/kreuzschiffahrt-wie-brennstoffzellen-schiffe-sauberer-machen-1806-134833.html>.
- [8] Stritzke, H. Mission H24: Neuer GreenGT-Prototyp mit Brennstoffzelle fährt in Spa. web, 24.09.2018; <https://www.motorsport-total.com/24-stunden-von-le-mans/news/mission-h24-neuer-greengt-prototyp-mit-brennstoffzelle-faehrt-in-spa-18092402>.
- [9] Grosch, W. Tank in Sekunden wieder voll: Jetzt gibt es auch eine Brennstoffzelle für Lastenräder. web, 21.08.2018; <https://www.ingenieur.de/technik/fachbereiche/verkehr/lastenrad-mit-brennstoffzelle-fuer-spitzenleistung-im-stadtverkehr/>.
- [10] Fischer, D. T. Recyclingfähige, formflexible Wasserstofftanks für Brennstoffzellen. web, 21.09.2018; <https://www.innovations-report.de/html/berichte/materialwissenschaften/recyclingfaehige-formflexible-wasserstofftanks-fuer-brennstoffzellen-autos.html>.
- [11] Sunfire geht mit kleiner Brennstoffzelle an den Markt. web, 26.09.2018; <https://www.energie-und-management.de/nachrichten/alle/detail/sunfire-geht-mit-kleiner-brennstoffzelle-auf-den-markt-127098>.
- [12] Neue Siedlung setzt komplett auf Brennstoffzellen. web, 21.08.2018; <https://www.enbausa.de/heizung/aktuelles/artikel/neue-siedlung-setzt-komplett-auf-brennstoffzellen-6031.html>.
- [13] SPS, Brennstoffzelle und voll vernetztes Smart-Home. web, 23.08.2018; <https://www.welt.de/motor/news/article181278068/Mercedes-blickt-in-die-Reisemobil-Zukunft-Brennstoffzelle-und-voll-ernetztes-Smart-Home.html>.
- [14] Weyand, M. Der Brennstoffzellenpionier aus dem Münsterland. web, 2018; <https://www1.wdr.de/nachrichten/westfalen-lippe/brennstoffzellen-pionier-rheine-100.html>.
- [15] Ritter, M. Ballard Power Systems: Gewinne mit Brennstoffzellen. web, 2018; <https://www.gevestor.de/news/ballard-power-systems-gewinne-mit-brennstoffzellen-832631.html>.
- [16] Franke, J.-D. Brennstoffzelle: Chemnitzer haben das erste Produkt fertig. web, 2018; <https://www.freiepresse.de/nachrichten/wirtschaft/wirtschaft-regional/brennstoffzelle-chemnitzer-haben-das-erste-produkt-fertig-artikel10309393>.
- [17] Bönninghausen, D. Freudenberg investiert in Brennstoffzellen-Technologie. web, 2018; <https://www.electrive.net/2018/05/15/freudenberg-investiert-in-brennstoffzellen-technologie/>.

-
- [18] (SWR), M. G. Das Wasserstoffauto hat verloren. web, 28.04.2018; <https://www.daserste.de/information/wissen-kultur/w-wie-wissen/brennstoffzellenauto-102.html>.
- [19] Werwitzke, C. Weltweit nur 6.475 verkaufte Brennstoffzellen-Pkw. web, 2018; <https://www.electrive.net/2018/02/28/weltweit-nur-6-475-verkaufte-brennstoffzellen-pkw/>.
- [20] Becker, J. Die Brennstoffzelle ist ein Milliardengrab für Autohersteller. web, 2018; <https://www.sueddeutsche.de/auto/alternative-antriebe-die-brennstoffzelle-ist-ein-milliardengrab-fuer-autohersteller-1.3922234>.
- [21] Boenninghausen, D. Auch Renault und Nissan beenden Brennstoffzellen-Projekt. web, 2018; <https://www.electrive.net/2018/06/18/auch-renault-nissan-beenden-brennstoffzellen-projekt/>.
- [22] Geiger, T. Eine relativ lebendige Untote Die Zukunft der Brennstoffzelle. web, 2018; <http://www.badische-zeitung.de/auto-mobilitaet-1/eine-relativ-lebendige-untote-die-zukunft-der-brennstoffzelle--152503621.html>.
- [23] Takacsy, U. 180 Jahre Brennstoffzelle Die Brennstoffzelle, Technik der Zukunft?! web, 2018; <https://www.elektropraktiker.de/nachricht/die-brennstoffzelle-technik-der-zukunft/>.
- [24] Christian Friedrich Schoenbein; William Grove; Brennstoffzelle; Dampfmaschine; Elektrischer Generator; Energiewende;. web, 2018; [https://de.wikipedia.org/wiki/\[...\]](https://de.wikipedia.org/wiki/[...]).
- [25] Lehmann, J.; Luschtinetz, T. *Wasserstoff und Brennstoffzellen*; Springer, 2014; Vol. 1.
- [26] Clausius, R. *Ueber die Energievorraethe der Natur und ihre Verwerthung zum Nutzen der Menschheit*; Max Cohen & Sohn, Bonn, 1885.
- [27] Ostwald, W. *Energetische Grundlagen der Kulturwissenschaft*; Dr. Werner Klinkhardt Verlag, Leipzig, 1909.
- [28] Arrhenius, S. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific* **1897**, 9, 14.
- [29] Klimaschutz; Kyoto-Protokoll. web, 2018; [https://de.wikipedia.org/wiki/\[...\]](https://de.wikipedia.org/wiki/[...]).
- [30] Trump verkündet Ausstieg aus Pariser Klimaschutzabkommen. web, 01.06.2017; <https://www.zeit.de/politik/ausland/2017-06/usa-trump-will-pariser-klimaabkommen-aufkuendigen>.
- [31] Hake, J.-E.; Fischer, W.; Weckenbrock, C. *Energiewirtschaftliche Tagesfragen* **2014**, 64, 34–38.
- [32] Conrad, D. F. Regenerative betriebswirtschaftlich miserabel. web, 2018; https://www.morgenweb.de/schwetzingen-zeitung_artikel,-leserbrief-regenerative-betriebswirtschaftlich-miserabel-_arid,1324077.html, Leserbrief.
- [33] Wasserstoff und Brennstoffzellen, Starke Partner erneuerbarer Energien. PDF, Deutscher Wasserstoff- und Brennstoffzellenverband, 2017.
- [34] Kerber, G. *Klimawandel hautnah: Wenn das Meer kommt - Wie Inselbewohner mit den Veränderungen umgehen (German Edition)*; Springer, 2018; Vol. 1.
- [35] Frey, A. Sommer 2018, Ist das schon der Klimawandel? web, 2018; <https://www.spektrum.de/news/steckt-der-klimawandel-hinter-dem-jahrhundertsommer-2018/1592074>.
- [36] Reisinger, K. Eine Dürre, wie es sie noch nie gab. web, 2018; <https://www.welt.de/wissenschaft/article181616914/Duerre-in-Deutschland-Was-der-trockene-Sommer-bewirkt-hat.html>.
- [37] Freay, A. Europas vernichtende Jahrtausenddürre. web, 2018; <https://www.spektrum.de/news/europas-vernichtende-jahrtausendduerre/1584414>.
- [38] Schadwinkel, A. Sie schmilzt. web, 2018; <https://www.zeit.de/wissen/umwelt/2018-06/antarktis-klimawandel-eis-schmelze-gletscher-meeresspiegel>.
- [39] Kaschel, H. Hurrikan-Saison: "Die Folgen werden erheblich sein". web, 2018; <https://www.dw.com/de/hurrikan-saison-die-folgen-werden-erheblich-sein/a-45490625>.

-
- [40] Andritschke, N. "Verursacher sollen für Folgen des Klimawandels eintreten". web, 2018; <https://www.springerprofessional.de/klimawandel/umweltrecht/-verursacher-sollen-fuer-folgen-des-klimawandels-eintreten-/16092592>.
- [41] Südfrankreich und Spanien: Klimawandel könnte Südeuropa austrocknen. web, 2016; <http://www.spiegel.de/wissenschaft/natur/spanien-und-sued-frankreich-klimawandel-koennte-suedeuropa-austrocknen-a-1118546.html>.
- [42] Götze, S. Südspanien: Trockene Felder, sterbende Gärten durch den Klimawandel. web, 2017; https://www.deutschlandfunk.de/suedspanien-trockene-felder-sterbende-gaerten-durch-den-724.de.html?dram:article_id=378372.
- [43] Selsky, A. Klimawandel: Winzer müssen sich weltweit an Erderwärmung anpassen. web, 2018; <https://www.general-anzeiger-bonn.de/besser-leben/genuss/essenundtrinken/Winzer-m%C3%BCssen-sich-weltweit-an-Erderw%C3%A4rmung-anpassen-article3901274.html>.
- [44] Prantl, D. Wildwest auf der Alm. web, 2018; <https://www.sueddeutsche.de/reise/wassermangel-wildwest-auf-der-alm-1.4117505>.
- [45] Class, S. Klimawandel in den Alpen, Schweiz: Permafrost geht gefährlich zurück. web, 2017; <https://www.zdf.de/nachrichten/heute/schweiz-permafrost-geht-gefaehrlich-zurueck-100.html>.
- [46] Armaroli, N.; Balzani, V. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 52–66.
- [47] Quaschnig, V. *Regenerative Energiesysteme, Technologie, Berechnung, Simulation*; Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2015; Vol. 9.
- [48] Theurer, M. Startschuss für Grünen Wasserstoff aus Mainz. web, 2015; <http://www.energiepark-mainz.de/artikel-detailseite/article/startschuss-fuer-gruenen-wasserstoff-aus-mainz/>.
- [49] Theurer, M. Wasserstoff-Vorzeigeprojekt läuft erfolgreich. web, 2016; <http://www.energiepark-mainz.de/artikel-detailseite/article/wasserstoff-vorzeigeprojekt-laeuft-erfolgreich/>.
- [50] Theurer, M. Langfristige Zukunft für den Energiepark Mainz. web, 2018; <http://www.energiepark-mainz.de/artikel-detailseite/article/langfristige-zukunft-fuer-den-energiepark-mainz/>.
- [51] Erste KWK-Anlage nutzt regenerativen Wasserstoff im Alltagsbetrieb. web, 2018; <https://www.iwr.de/news.php?id=35473>.
- [52] Smolinka, T.; et. al, Studie IndWEde Industrialisierung der Wasserelektrolyse in Deutschland: Chancen und Herausforderungen für nachhaltigen Wasserstoff für Verkehr, Strom und Wärme. web, pdf, 2018; <https://www.ise.fraunhofer.de/de/presse-und-medien/presseinformationen/2018/neue-studie-wasserelektrolyse-hat-potenzial-zur-gigawatt-industrie.html>, Tom Smolinka et al.
- [53] Grove, W. R. gas voltaic battery. web (Daimler), 2004; <https://media.daimler.com/marsMediaSite/de/instance/picture.xhtml?oid=7415758>, Sekundärquelle.
- [54] Hessen, H. I. Brennstoffzellentypen. web, <https://www.h2bz-hessen.de/brennstoffzellen-typen>.
- [55] Sequeira, C. A. C.; Santos, D. M. F. In *Polymer electrolytes Fundamentals and applications*; Sequeira, C., Santos, D., Eds.; Woodhead Publishing, 2010.
- [56] Die HTPEM-Brennstoffzelle. web, 2018; <https://elcore.fst.com/technologie/die-brennstoffzelle/>, Freudenberg Sealing Technologies GmbH & Co. KG.
- [57] Kurzweil, P. *Brennstoffzellentechnik*; Springer Vieweg, 2016; Vol. 3.
- [58] Bucher, C. Polyphosphazene für Brennstoffzellen. Diplomarbeit, 2006.
- [59] <https://de.wikipedia.org/wiki/Nafion>.
- [60] Hollemann, A. F.; Wiberg, N. E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter: Berlin, New York, 2007.
- [61] Dewar, M. J. S.; Lucken, E. A. C.; Whitehead, M. A. *Journal of the Chemical Society* **1960**, 2423–2429.

-
- [62] Chaplin, A. B.; Harrison, J. A.; Dyson, P. J. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 8407–8417.
- [63] Allcock, H. R. *Chemistry and Applikation of Polyphosphazenes*; Wiley Interscience: New York, 2003.
- [64] Rose, H. *Annalen der Pharmazie* **1834**, *11*, 21–29.
- [65] Wöhler, F.; Liebig, J. *Annalen der Pharmazie* **1834**, *11*, 29–39.
- [66] Stokes, H. N. *American Chemical Journal* **1897**, *19*, 782–796.
- [67] Schenk, R.; Römer, G. *Chemische Berichte* **1924**, *57*, 1345.
- [68] Steinman, R. *Chemical Reviews* **1943**, *3*, 2109.
- [69] Brauer, G. *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*; Handbuch der präparativen anorganischen Chemie Bd. 1; F. Enke, 1975.
- [70] Steinman, R. *Journal of the American Chemical Society* **1942**, *64*, 2377.
- [71] Schulz, P.; Vilceanu, R. *Zeitschrift für Allgemeine und Anorganische Chemie* **1979**, *458*, 318–320.
- [72] Margot, B.; Ekkehard, F. *Angewandte Chemie* **1962**, *74*, 382–386.
- [73] Clark, D.; Powell, H. M.; Wells, A. F. *J. Chem. Soc.* **1942**, 642–645.
- [74] Fluck, E. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1962**, *315*, 181–190.
- [75] Becke-Goehring, M.; Lehr, W. *Chemische Berichte* **1961**, *94*, 1591–1594.
- [76] Becke-Goehring, M.; Fluck, E.; Lehr, W. *Zeitschrift für Naturforschung B* **1962**, *17b*, 126.
- [77] Wilson, A.; Carroll, D. F. *J. Chem. Soc.* **1960**, 2548–2552.
- [78] Brockway, L. O.; Bright, W. M. *Journal of the American Chemical Society* **1943**, *65*, 1551–1554.
- [79] Sutton, L. E. In *Chemische Bindung und Molekülstruktur*; übersetzt von Ekkehard Fluck, Ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1961; Vol. 1.
- [80] Schwesinger, R.; Schlemper, H. *Angewandte Chemie International Edition* **1987**, *26*, 1167.
- [81] Schwesinger, R.; Link, R.; Thiele, G.; Rotter, H.; Honert, D.; Limbach, H.-H.; Männle, F. *Angewandte Chemie* **1991**, *103*, 1376–1378.
- [82] Wollenweber, M.; Pinkos, R.; Leonhardt, J.; Prinzbach, H. *Angewandte Chemie* **1994**, *106*, 84–87.
- [83] Seppelt, K. *Angewandte Chemie* **1992**, *104*, 299–300.
- [84] Schwesinger, R.; Link, R.; Wenzl, P.; Kossek, S. *Chemistry - A European Journal* **2006**, *12*, 438–445.
- [85] Schwesinger, R. et al. *Liebigs Annalen der Chemie* **1996**, *1996*, 1055–1081.
- [86] Jenninger, D. W.; Köhler, D. B.; Kulichikhin, P. V.; Semakov, A.; Dzidra, T. Converter for sensors, actuators and generators, comprises two electrodes and intermediate film, where intermediate film contains polyphosphazene. 2009.
- [87] Schmutzler, R.; Moeller, T.; Tsang, F. *Inorganic Synthesis* **1967**, *9*, 75–80.
- [88] Seel, F.; Langer, J. *Zeitschrift für Allgemeine und Anorganische Chemie* **1958**, *295*, 316–326.
- [89] Niecke, E.; Bitter, W. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1973**, *9*, 127.
- [90] Wisian-Neilson, P.; Neilson, R. H. *Inorganic Chemistry* **1980**, *19*, 1875–1878.
- [91] Klaehn, J. R.; Neilson, R. H. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 5859–5865, PMID: 12401094.
- [92] Montague, R. A.; Matyjaszewski, K. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 6721–6723.

-
- [93] Matija, *Macromolecules* **1993**, 26, 6741.
- [94] Matjiaszw, *Journal of Polymer Science Part A* **1994**, 32, 465.
- [95] Matijjas, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, 19, 8665.
- [96] Allcock, H. R.; Crane, C. A.; Morrissey, C. T.; Olshavsky, M. A. *Inorganic Chemistry* **1999**, 38, 280.
- [97] Honeyman, C. H.; Lough, A. J.; Manners, I. *Inorganic Chemistry* **1994**, 33, 2988–2993.
- [98] Wang, B.; Rivard, E.; Manners, I. *Inorganic Chemistry* **2002**, 41, 1690–1691.
- [99] Paulsdorf, J.; Burjanadze, M.; Hagelschur, K.; Wiemhöfer, H.-D. *Solid State Ionics* **2004**, 169, 25–33.
- [100] Samuel, R. C.; Kashyap, R. P.; Krawiec, M.; Watson, W. H.; Neilson, R. H. *Inorganic Chemistry* **2002**, 41, 7113–7124, PMID: 12495353.
- [101] Neilson, J., R.H. & Klaehn *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2006**, 16, 319–326.
- [102] Allcock, H. R.; Nelson, J. M.; Reeves, S. D.; Honeyman, C. H.; Manners, I. *Macromolecules* **1997**, 30, 50–56.
- [103] Allcock, H. R.; Crane, C. A.; Morrissey, C. T.; Nelson, J. M.; Reeves, S. D.; Honeyman, C. H.; Manners, I. *Macromolecules* **1996**, 29, 7740–7747.
- [104] Wisian-Neilson, P; Neilson, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, 102, 2848–2849.
- [105] Scherer, O. J.; Schieder, G. *Chemische Berichte* **1968**, 101, 4184–4198.
- [106] Neilson, R. H.; Hani, R.; Wisian-Neilson, P; Meister, J. J.; Roy, A. K.; Hagnauer, G. L. *Macromolecules* **1987**, 20, 910–916.
- [107] Appel, R.; Geisler, K.; Schueler, H. *Chemische Berichte* **1977**, 110, 376.
- [108] Allcock, H. R.; Maher, A. E.; Ambler, C. M. *Macromolecules* **2003**, 36, 5566–5572.
- [109] Hagenbach, A.; Athenstaedt, S.; Daroczi, H. E.; Abram, U.; Alberto, R. *Zeitschrift für Allgemeine und Anorganische Chemie* **2004**, 630, 2709–2716.
- [110] Allcock, H. R.; Connolly, M. S.; Sisko, J. T.; Al-Shali, S. *Macromolecules* **1988**, 21, 323–334.
- [111] Ambrosio, A. M.; Allcock, H. R.; Katti, D. S.; Laurencin, C. T. *Biomaterials* **2002**, 23, 1667 – 1672.
- [112] Lee, S. B.; Song, S.-C.; Jin, J.-I.; Sohn, Y. S. *Macromolecules* **1999**, 32, 7820–7827.
- [113] Hagnauer, G. L. *Journal of Macromolecular Science Part A* **1981**, 16, 385–408.
- [114] Allcock, H. R. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1977**, 16, 147–156.
- [115] Sohn, Y. S.; Cho, Y. H.; Baek, H.; Jung, O.-S. *Macromolecules* **1995**, 28, 7566–7568.
- [116] Honeyman, C. H.; Manners, I.; Morrissey, C. T.; Allcock, H. R. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, 7035–7036.
- [117] Allcock, H. R.; Tollefson, N. M.; Arcus, R. A.; Whittle, R. R. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107, 5166–5177.
- [118] Allcock, H. R.; Reeves, S. D.; de Denu, C. R.; Crane, C. A. *Macromolecules* **2001**, 34, 748–754.
- [119] Rivard, E.; Lough, A. J.; Manners, I. *Inorganic Chemistry* **2004**, 43, 2765–2767.
- [120] Wang, B. *Macromolecules* **2005**, 38, 643–645.
- [121] Tate, D. P. *Journal of Polymer Science* **1974**, 48, 33–45.
- [122] Magill, J. H.; Mujumdar, A. N.; Young, S. G.; Merker, R. L. *Macromolecules* **1990**, 23, 14–21.
- [123] Allcock, H. R.; Gardner, J. E.; Smeltz, K. M. *Macromolecules* **1975**, 8, 36–42.

-
- [124] Allcock, H. R.; Cook, W. J.; Mack, D. P. *Inorganic Chemistry* **1972**, *11*, 2584–2590.
- [125] Zhang, Y.; Huynh, K.; Manners, I.; Reed, C. A. *Chemical Communications* **2008**, 494.
- [126] Burford, N.; Losier, P.; Phillips, A. D.; Ragogna, P. J.; Cameron, T. S. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 1087–1091.
- [127] Weiss, R.; Engel, S. *Synthesis* **1991**, *12*, 1077–1079.
- [128] Boomishankar, R.; Ledger, J.; Guilbaud, J.-B.; Campbell, N. L.; Bacsá, J.; Bonar-Law, R.; Khimyak, Y. Z.; Steiner, A. *Chemical Communications* **2007**, 5152.
- [129] Allcock, H. R.; Best, R. J. *Canadian Journal of Chemistry* **1964**, *42*, 447.
- [130] Moran, E. F. J. *inorg. nucl. Chem.* **1968**, *30*, 1405–1413.
- [131] Fluck, E. In *Die Kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der Anorganischen Chemie*; Becke-Goehring, M., Ed.; Anorganische und Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen; Springer Verlag, 1963; Vol. Band V.
- [132] Blackstone, V.; Presa Soto, A.; Manners, I. *Dalton Trans.* **2008**, 4363–4371.
- [133] Schurko, R. Some Common ³¹P Chemical Shifts. web, 2009; http://mutuslab.cs.uwindsor.ca/schurko/nmrcourse/chemical_shifts/31P_chemical_shifts.htm.
- [134] Brandt, K.; Siwy, M.; Porwolik-Czomperlik, I.; Silberring, J. *The Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66*, 5701–5712, PMID: 11511242.
- [135] Schmutz, J. L.; Allcock, H. R. *Inorganic Chemistry* **1975**, *14*, 2433–2438.
- [136] Allcock, H. R.; Schmutz, J. L.; Kosydar, K. M. *Macromolecules* **1978**, *11*, 179.
- [137] Allcock, H. R.; Wright, S. D.; Kosydar, K. M. *Macromolecules* **1978**, *11*, 357–359.
- [138] Allcock, H. R.; Evans, T. L.; Patterson, D. B. *Macromolecules* **1980**, *13*, 201–207.
- [139] Schwetlick, K. *Organikum*, 21st ed.; WILEY-VCH: Weinheim, 2001.
- [140] Bülle, J.; Hüttermann, A. *Das Basiswissen der organischen Chemie: die wichtigsten organischen Reaktionen im Labor und in der Natur*; Thieme, 2000.
- [141] Wrackmeyer, B. *Chemie in unserer Zeit* **28**, 309–320.
- [142] Allcock, H. R.; Kugel, R. L.; Valan, K. J. *Inorganic Chemistry* **1966**, *5*, 1709–1715.
- [143] Carriedo, G. A.; Garcia Alonso, F. J.; Gonzalez, P. A. *Macromolecular Rapid Communications* **1997**, *18*, 371–377.
- [144] Lee, B. H.; Lee, Y. M.; Sohn, Y. S.; Song, S.-C. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3876–3879.
- [145] Masuko, T.; Simeone, R. L.; Magill, J. H.; Plazek, D. J. *Macromolecules* **1984**, *17*, 2857–2863.
- [146] Young, S. G.; Magill, J. H. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2551–2554.
- [147] Stampfl, U. Eine neuartige Polymerbeschichtung aus Poly[bis(trifluoro-ethoxy)phosphazenen] (PTFEP) zur Reduktion von Thrombogenität und In-Stent-Stenose. Dissertation, 2006; Universität Heidelberg.
- [148] Flessner, T.; Doye, S. *Journal für Praktische Chemie* **1999**, *341*, 186–190.
- [149] Allcock, H. R.; O'Connor, S. J. M.; Olmeijer, D. L.; Napierala, M. E.; Cameron, C. G. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7544–7552.
- [150] Allcock, H. R.; Reeves, S. D.; Nelson, J. M.; Manners, I. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3999–4007.
- [151] Wutz, C. NMR-Spektroskopie an Polymeren. PDF, <https://www.chemie.uni-hamburg.de/tmc/wutz/NMR-Spektroskopie%20an%20Polymeren.pdf>.
- [152] Andrianov, A. K.; Marin, A.; Chen, J. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 394–399.

-
- [153] BioSciences, C. Polyze-F Produktinformationen, 2011.
- [154] Kotwal, V. B.; Saifee, M.; Inamdar, N.; Bhise, K. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences* **2007**, *69*, 616–625.
- [155] Haw, J. F.; Gabler, D. G. *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*, 4018–4021.
- [156] Gabler, D. G.; Haw, J. F. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4218–4220.
- [157] Kühn, M.; Breinbauer, R. *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 3168–3178.
- [158] Hayes, R. F.; Allen, C. W. *Dalton Transactions* **2016**, *45*.
- [159] Bucher, C. Eigene Beobachtungen, bisher unveröffentlicht.
- [160] Allcock, H. R.; Austin, P. E.; Neenan, T. X.; Sisko, J. T.; Blonsky, P. M.; Shriver, D. F. *Macromolecules* **1986**, *19*, 1508–1512.
- [161] Ferrar, W. T.; Marshall, A. S.; Whitefield, J. *Macromolecules* **1987**, *20*, 317–322.
- [162] Allen, C. W.; Moeller, T. *Inorganic Chemistry* **1968**, *7*, 2177–2183.
- [163] MacCallum, J. R.; Tanner, J. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1968**, *6*, 3163–3165.
- [164] Biddlestone, M.; Shaw, R. A. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1969**, 178–182.
- [165] Biddlestone, M.; Shaw, R. A. *Journal of the Chemical Society Part A* **1970**, 1750–1757.
- [166] Allcock, H. R.; Patterson, D. B.; Evans, T. L. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 6095–6096.
- [167] Allcock, H. R.; Ting-Wah Chu, C. *Macromolecules* **1979**, *12*, 551–555.
- [168] Evans, T. L.; Patterson, D. B.; Suszko, P. R.; Allcock, H. R. *Macromolecules* **1981**, *14*, 218.
- [169] Peddada, S. V.; Magill, J. H. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1258–1264.
- [170] Staudinger, H.; Meyer, J. *Helvetica Chimica Acta* **1919**, *2*, 635–646.
- [171] Krogman, N. R.; Hindenlang, M. D.; Nair, L. S.; Laurencin, C. T.; Allcock, H. R. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8467–8472.
- [172] Schwesinger, R.; Link, R.; Wenzl, P.; Kossek, S.; Keller, M. *Chemistry - A European Journal* **2006**, *12*, 429–437.
- [173] Fenton, D.; Parker, J.; Wright, P. *Polymer* **1973**, *14*, 589.
- [174] Wright, P. V. *British Polymer Journal* **1975**, *7*, 319–327.
- [175] Wright, P. V. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1976**, *14*, 955–957.
- [176] Pedersen, C. J. *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 2495–2496.
- [177] Pedersen, C. J. *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 7017–7036.
- [178] Weber, E.; Vögtle, F. *Host-Guest Complex Chemistry: Macrocycles*; Springer: Berlin, 1985.
- [179] Visscher, K. B.; Allcock, H. R. *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 2040–2050.
- [180] Magill, J. H. *Synthesis, Characterization and Physical Properties of Polyphosphazenes*; resreport AD-A208 296, 1989.
- [181] Mischke, P. *Filmbildung in modernen Lacksystemen*; Vincentz Network, 2007.
- [182] Allcock, H. R.; Kugel, R. L. Process for the production of phosphonitrilic polymers and polymers produced thereby. US-Patent, 1964.
- [183] Burjanadze, M.; Paulsdorf, J.; Kaskhedikar, N.; Karatas, Y.; Wiemhöfer, H.-D. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2425 – 2430, Solid State Ionics 15: Proceedings of the 15th International Conference on Solid State Ionics, Part II.
- [184] Nelson, C. J.; Coggio, W. D.; Allcock, H. R. *Chemistry of Materials* **1991**, *3*, 786–787.

-
- [185] Rothmund, S.; Teasdale, I. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5200–5215.
- [186] Kobayashi, S., Ed. *New Frontiers in Polymer Synthesis*; Springer, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [187] Prange, R.; Reeves, S. D.; Allcock, H. R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5763–5765.
- [188] Huynh, K.; Rivard, E.; LeBlanc, W.; Blackstone, V.; Lough, A. J.; Manners, I. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 7922–7928.
- [189] Huynh, K.; Rivard, E.; Lough, A. J.; Manners, I. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 9979–9987.
- [190] Henke, H.; Posch, S.; Brüggemann, O.; Teasdale, I. *Macromolecular Rapid Communications* **2016**, *37*, 769–774.
- [191] Soto, A. P.; Manners, I. *Macromolecules* **2009**, *42*, 40–42.
- [192] Presa Soto, A.; Gilroy, J. B.; Winnik, M. A.; Manners, I. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 8220–8223.
- [193] Weikel, A. L.; Cho, O. Y.; Morouowich, N. L.; Nair, L. S.; Laurencin, C. T.; Allcock, H. R. *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 1459–1466.
- [194] Beister, J. Bestimmung von Molmassen, Teilchengrößen und deren Verteilungen an hydrophob und hydrophil modifizierten Cellulosederivaten. Dissertation, Universität Hamburg, 2001.
- [195] Held, D.; Hofe, T.; Montag, P.; et al., M. A. GPC/SEC Tipps&Tricks, LaborPraxis Fachzeitschrift. Homepage, 2004–2018; <https://www.pss-polymer.com/de/infocenter/gpcsec-tippstricks-germandeutsch/>.
- [196] Tieke, B. *Makromolekulare Chemie, Eine Einführung*; VCH, 1997; Vol. 2. Nachdruck 2004.
- [197] Laguna, M. R.; Medrano, R.; Plana, M. P.; Tarazona, M. *Journal of Chromatography A* **2001**, *919*, 13 – 19.
- [198] Mourey, T. H.; Miller, S. M.; Ferrar, W. T.; Molaire, T. R. *Macromolecules* **1989**, *22*, 4286–4291.
- [199] Tarazona, M. P. *Polymer* **1994**, *35*, 819 – 829.
- [200] Bravo, J.; Tarazona, M. P.; Saiz, E. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4089–4093.
- [201] Kato, Y.; Matsuda, T.; Hashimoto, T. *Journal of Chromatography A* **1985**, *332*, 39 – 46.
- [202] Wittemann, M. Synthese und Charakterisierung kettensteifer Polyelektrolyte auf der Basis von Polyparaphenylen. Dissertation, Universität Karlsruhe, 2000.
- [203] Wittemann, M. *Chem. Commun.* **1998**, 623–624.
- [204] Traser, S. Gegenionenaktivität in neuartigen stäbchenförmigen und flexiblen verzweigten Polyelektrolyten variabler Ladungsdichte. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2005.
- [205] Wittmeyer, P. Neue Synthesestrategien zu kettensteifen Polyelektrolyten und deren Lösungseigenschaften. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2004.
- [206] Arndt, K.-F.; Müller, G. *Polymercharakterisierung*; Carl Hanser Verlag: München, Wien, 1996.
- [207] Kulicke, W.-M.; Clasen, C. *Viscometry of Polymers and Polyelectrolytes*; Springer: Berlin, Heidelberg, New York, 2004.
- [208] Bucher, C. Viskosimetrie von Polystyrol in Toluol. Praktikumsskript Makromolekulares Grundpraktikum, 2007.
- [209] Elias, H.-G. *Makromoleküle, Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, 6th ed.; Wiley VCH: Weinheim, 1999; Vol. 2.
- [210] Esswein, B.; Müller, M. *Angewandte Chemie* **1996**, *108*, 703–705.
- [211] (Li) Lithium NMR. web, 2018; <http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/1d/row2/li.html>.
- [212] Günther, H.; Moskau, D.; Bast, P.; Schmalz, D. *Angewandte Chemie* **1987**, *99*, 1242–1250.

-
- [213] Beaty, R. D.; Kerber, J. D. *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*; The Perkin Elmer Corporation, Norwalk, USA, 1993; Vol. 2.
- [214] Nazri, G.; MacArthur, D. M.; Ogara, J. F. *Chemistry of Materials* **1989**, *1*, 370–374.
- [215] Blonsky, P. M.; Shriver, D. F.; Austin, P.; Allcock, H. R. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 6854–6855.
- [216] Deionisiertes und demineralisiertes Wasser. Webpage, 2018; <https://www.lenntech.de/anwendungen/prozess/demineralisiert/deionisiertes-demineralisiertes-wasser.htm>, Anbieter von Lösungen für alle Arten von Wasseraufbereitungen, auch industrieller Natur und mit hohen Durchsätzen.
- [217] Kaskhedikar, N.; Burjanadze, M.; Karatas, Y.; Wiemhöfer, H.-D. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 3129 – 3134, Proceedings of the E-MRS Symposium P on Solid State Ionics: Mass and Charge Transport at Various Length Scales.
- [218] Armarego, W. L., Chai, C. L. L., Eds. *Purification of Laboratory Chemicals (Fifth Edition)*, fifth edition ed.; Butterworth-Heinemann: Burlington, 2003.
- [219] Wilburn, J. C.; Neilson, R. H. *Inorganic Chemistry* **1979**, *18*, 347–351.
- [220] Blackstone, V.; Pfirrmann, S.; Helten, H.; Staubitz, A.; Presa Soto, A.; Whittell, G. R.; Manners, I. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 15293–15296, PMID: 22950530.
- [221] Blackstone, V.; Lough, A. J.; Murray, M.; Manners, I. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 3658–3667, PMID: 19226179.

Abkürzungsverzeichnis

A Extinktions (engl.: *engl. Absorbance*) (AAS)

c, [] Konzentration

CDCl₃ Deuteriochloroform

d Absorptionsweg (AAS)

d Dublett (NMR)

D₂O Deuteriumoxid, deuteriertes Wasser

DCI Deuteriumchlorid

dest. destilliert

DP Polymerisationsgrad (engl.: *Degree of Polymerization*)

d-THF deuterio-THF

eq. Äquivalente (engl.: *equivalents*)

ε molarer Extinktionskoeffizient (AAS)

I Intensität (AAS)

i.Vak. im Vakuum (lat.: *in vacuo*)

k_i Geschwindigkeitskonstanten

m milli

m Multiplett (NMR)

m Masse

\overline{M} mittleres Molekulargewicht

M Molar

MALDI-TOF Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung mit Flugzeitanalyse (engl.: *time of flight*)

\overline{M}_n Zahlenmittleres Molekulargewicht

\overline{M}_w Massenmittleres Molekulargewicht

\overline{M}_{eta} Viskositätsmittleres Molekulargewicht

MEP Poly(bis(methoxyethoxy)phosphazen)

MEEP Poly(bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazen)

NMR Kernmagnetresonanzspektroskopie (engl.: *Nuclear Magnetic Resonance*)

PDCP Poly(dichlorophosphazen)

PDFP Poly(difluorophosphazen)

PDI Polydispersitätsindex

PhEP Poly(bis(phenethoxy)phosphazen)

n Stoffmenge

RF Rückfluss

RT Raumtemperatur

s Singulett (NMR)

t Triplett (NMR)

TFEP Poly(bis(trifluorethoxy)phosphazen)

THF Tetrahydrofuran

UV Ultraviolett

Der praktische Teil dieser Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. Matthias Rehahn in der Zeit von November 2006 bis Mai 2012 durchgeführt.

Für die Begleitung der praktisch-wissenschaftlichen Phase und der theoretischen Ausarbeitung geht

ein großes Dankeschön...

an viele Menschen, ohne die die Erstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Allen voran danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. MATTHIAS REHAHN, der mir dieses für den Arbeitskreis neue und sehr spannende Thema zutraute und mich über die Dauer der Forschung und der anschließenden Ausarbeitung stets offen und konstruktiv unterstützte. Es freut mich sehr, dass meine „Pionierarbeit“ auf diesem Gebiet aktuell eine Fortsetzung erfährt.

Für die Vermittlung der Grundlagen in dieser Forschungsrichtung danke ich Frau Dr. MARIKA BURJANADZE und Herrn Dr. JÜRGEN PAULSDORF aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. HANS-DIETER WIEMHÖFER der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster.

Darüber hinaus danke ich Herrn Dr. MATTHIAS WITTEMANN, der mir in all den Jahren ein sehr guter Freund war und mich in meiner Forschung stets konstruktiv begleitete. Ein großer Dank gilt auch Herrn Dr. JENS „PAULE“ LANGECKER für sein stets offenes Ohr, die fachlichen Diskussionen und seine Hilfe, diese Arbeit in LaTeX umzusetzen. Von all jenen, die im Labor für mich arbeiteten, möchte ich besonders Frau ANNE WEIS danken, die sich außerordentlich engagiert einbrachte.

Natürlich geht ein großes Dankeschön auch an meine ehemaligen Kolleginnen und Kollegen aus dem Arbeitskreis. Ganz besonders möchte ich mich hier bei Herrn Dr.-Ing. MARKUS GALLEI, Frau CONNY GRÄFING und Herrn STEFAN TOCKNER bedanken, die mir in dieser Zeit und darüber hinaus ihre wunderbare Freundschaft schenkten.

In den vergangenen sechs Jahren hatte ich die Möglichkeit, mich mit all meinen Fähigkeiten für die Interessen der Naturwissenschaften und der Technik in Hessen und Rheinland-Pfalz zu engagieren. Nicht zuletzt war es Herr Dr.-Ing. MEINOLF GERSTKAMP, der mich stetig motivierte und dabei unterstützte, diese Arbeit fertigzustellen. Meinen Vorsitzenden im VDI, Herrn Dipl.-Ing.(TU) VOLKMAR ROTH, Herrn Dr.-Ing. VOLKER WITTMER, Frau Prof. Dr.-Ing. KIRA KASTELL und Herrn Dr.-Ing. WOLFGANG ZIENTZ sowie meiner Kollegin Frau Dipl.-Ing.(FH) GEORGIA FLASSAK danke ich sehr herzlich für Ihre Unterstützung und die Möglichkeit, mich besonders im vergangenen Jahr intensiv mit der Fertigstellung meiner Arbeit zu befassen. Ohne dieses Entgegenkommen wäre mir die umfangreiche Arbeit an dieser Dissertation nicht möglich gewesen. Danke!

Im vergangenen Jahr habe ich zugunsten des Schreibens viele Einladungen und Treffen nicht wahrgenommen und mich in meinem ehrenamtlichen Engagement ein großes Stück weit zurückgezogen. An dieser Stelle möchte ich mich daher bei meinen Freundinnen und Freunden für ihr wohlwollendes Verständnis und ihre Unterstützung in dieser anstrengenden Zeit bedanken. Ab jetzt habe ich wieder Freiraum und freue mich darauf, diesen mit Euch zu genießen! Vielen Dank hier besonders an JULIA und SAMUEL, MARION und HOLGER, MARCELLA, TINA, JUDITH, YVONNE und LUDWIG, PETRA, TANJA, SIMONE, SUSANNE, MICHAEL und STEFAN.

Ein großer Dank geht an meine Familie, besonders an meine Brüder KLAUS und VOLKER, die mich das Schreinerhandwerk und Forschen und nicht zuletzt das kreative und engagierte Problemlösen lehrten.

Ich möchte mich auch bei all jenen besonderen Menschen bedanken, die ich in den vergangenen Jahren kennenlernen durfte und die mich auf die eine oder andere Art intensiv bereicherten. Allen voran möchte ich hier meine sehr gute Freundin EVA POETTER nennen. Du bist ein Geschenk für mich!

Mein größter Dank jedoch gilt meinen Eltern, meiner Mama und meinem mittlerweile verstorbenen Papa, meiner Tochter MARIKA und meinem Freund JULIAN für ihre stete wunderbare und liebevolle Unterstützung zu jeder Zeit.

Ihnen und Euch allen und mir selbst widme ich diese Arbeit.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Christiane Gabriele Bucher, geb. Hildebrandt
geboren am 26.04.1978 in Frankfurt am Main
Wallstraße 25, 63303 Dreieich

eine Tochter, Marika Constanze Bucher
geboren am 06.11.2005 in Frankfurt am Main

Berufliche Tätigkeiten

seit 01 2013	Leiterin der Geschäftsstelle Landesverbände Hessen und Rheinland-Pfalz Verein Deutscher Ingenieure VDI e.V.
11 2006 – 05 2012	Wissenschaftliche Mitarbeiterin Arbeitskreis Prof. Dr. M. Rehahn Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
12 2006 – 12 2007	Nebentätigkeit als Laborantin im Zentralen Entwicklungslabor Alfred Clouth Lackfabrik GmbH & Co., Offenbach am Main
2002 – 2005	Mehrere kürzere Tätigkeiten als studentische Hilfskraft Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
2001 – 2002	Mehrere kürzere Tätigkeiten als Werkstudentin im Zentralen Entwicklungslabor Alfred Clouth Lackfabrik GmbH & Co., Offenbach am Main
08 2000 – 10 2000	Werkstudentin in der Qualitätskontrolle Schramm Coatings GmbH, Offenbach am Main
06 1999 – 10 1999	Schreineresellin Schreinerei J.+K. Hildebrandt GbR, Dreieich

Hochschulstudium und Promotion

seit 11 2006	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Rehahn
20.10.2006	Diplom-Ingenieurin, Gesamtnote: gut (1.7)
01 2005 – 10 2006	Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Rehahn Titel: „Polyphosphazene für Brennstoffzellen“, Note: sehr gut (1.0) Verlängerung der Diplomzeit durch Schwangerschaft und Familienzeit
10 2004 – 11 2004	Diplomprüfungen
10 1999 – 10 2006	Chemiestudium an der TU Darmstadt Schwerpunkt: Makromolekulare Chemie

Schulischer Werdegang und Berufsausbildung

19.06.1999	Schreineresellin, Gesamtnote: sehr gut (1.3) Innungsbester Abschluss
07 1997 – 06 1999	Ausbildung zum Schreiner Schreinerei J.+K. Hildebrandt GbR, Dreieich
20.06.1997	Abitur an der Weibelfeldschule Dreieich, Gesamtnote: sehr gut (1.2) Jahrgangsbester Abschluss

Ehrenamtliche Tätigkeiten

seit 2007	Vorsitzende und Vizechorleiterin tonART Dreieich e.V.
2010 – 2012	Elternbeirat in der ev. KiTa Götzenhain
seit 2012	Klassenvertreterin in Schulgremium Rudolf-Steiner-Schule Dietzenbach

Darmstadt, den 31.01.2019

(Christiane Bucher)

Erklärung der Übereinstimmung

Christiane Bucher
Wallstraße 25
63303 Dreieich

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt.
Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Darmstadt, den 31.01.2019

(Christiane Bucher)

Erklärung zur Dissertation

Christiane Bucher
Wallstraße 25
63303 Dreieich

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 31.01.2019

(Christiane Bucher)